

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 657 441 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94116758.7**

51 Int. Cl.⁸: **C07D 263/56**, C07D 327/06,
C07D 407/04, C07D 411/04,
C07D 413/04, C07D 405/04,
A01N 43/14, A01N 43/40,
A01N 43/90

22 Anmeldetag: **24.10.94**

30 Priorität: **02.11.93 DE 4337321**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.06.95 Patentblatt 95/24

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)

72 Erfinder: **Rheinheimer, Joachim, Dr.**
Merziger Strasse 24
D-67063 Ludwigshafen (DE)
Erfinder: **Vogelbacher, Uwe Josef, Dr.**
Niedererdstrasse 56

D-67071 Ludwigshafen (DE)

Erfinder: **Baumann, Ernst, Dr.**

Falkenstrasse 6a

D-67373 Dudenhofen (DE)

Erfinder: **König, Hartmann, Dr.**

Albert-Einstein-Allee 16

D-67117 Limburgerhof (DE)

Erfinder: **Gerber, Matthias, Dr.**

Brandenburger Strasse 24

D-67117 Limburgerhof (DE)

Erfinder: **Westphalen, Karl-Otto, Dr.**

Mausbergweg 58

D-67346 Speyer (DE)

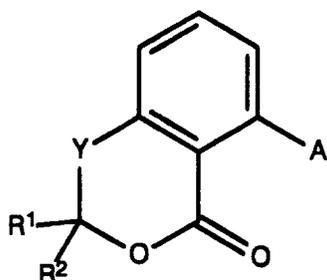
Erfinder: **Walter, Helmut, Dr.**

Grünstadter Strasse 82

D-67283 Obrigheim (DE)

54 Cyclische Acetale, Verfahren zu deren Herstellung und deren Umsetzung zu Pflanzenschutzmitteln.

57 Cyclische Acetale der Formel I



I

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹, R²

Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Phenyl; ferner R¹ und R² gemeinsam eine gegebenenfalls substituierte C₂-C₆-Alkylkette;

Y

Sauerstoff oder Schwefel;

A

EP 0 657 441 A2

EP 0 657 441 A2

ein Rest A¹ bis A⁶;

A¹

Hydroxy;

A²

ein Halogenatom, Halogenalkylsulfonyloxy, Alkylsulfonyloxy oder Fluorsulfonyloxy;

A³

Cyano, Nitro, Formyl;

A⁴

ein Phenylring oder ein 5- oder 6-gliedriger gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus mit bis zu vier Heteroatomen aus der Gruppe: Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff im Ring;

Naphthyl oder ein benzokondensierter 5- oder 6-gliedriger Heteroaromat mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe: Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff;

A⁵

eine Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Cycloalkadienyl- oder Alkynyl-Gruppe;

A⁶

eine Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppe;

wobei die Reste A⁴, A⁵ oder A⁶ substituiert sein können;

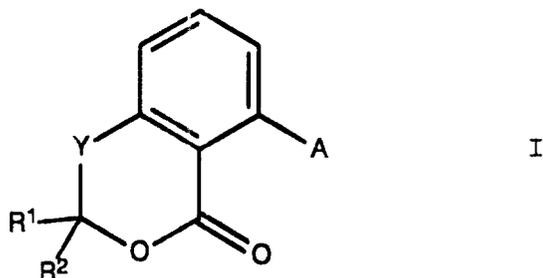
mit der Maßgabe, daß A nicht für eine Hydroxy-Gruppe steht, wenn R¹ und R² beide Wasserstoff bedeuten oder wenn R¹ Wasserstoff und R² Phenyl bedeutet;

Verfahren zur Herstellung der Acetale I und deren Verwendung zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln.

Die vorliegende Erfindung betrifft cyclische Acetale der Formel I

5

10



I

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

15

R¹, R²

Wasserstoff;

C₁-C₄-Alkyl, wobei dieser Rest jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei C₁-C₄-Alkoxy-Gruppen tragen kann;

Phenyl, wobei dieser Rest jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen kann: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl oder Nitro;

20

ferner können die beiden Reste gemeinsam eine C₂-C₆-Alkylkette sein, die durch ein bis fünf Halogenatome und/oder C₁-C₄-Alkylreste substituiert sein kann;

Y

Sauerstoff oder Schwefel;

25

A

ein Rest A¹ bis A⁶;

A¹

Hydroxy;

A²

30

ein Halogenatom, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyloxy, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy oder Fluorsulfonyloxy;

A³

Cyano, Nitro, Formyl;

A⁴

ein Phenylring oder ein 5- oder 6-gliedriger gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus mit bis zu vier Heteroatomen aus der Gruppe: Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff im Ring, die jeweils durch bis zu fünf Reste R³¹ bis R³⁵ substituiert sein können;

35

Naphthyl oder ein benzokondensierter 5- oder 6-gliedriger Heteroaromat mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe: Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff im Ring, der durch bis zu fünf Reste R³¹ bis R³⁵ substituiert sein kann;

40

A⁵

eine C₂-C₆-Alkenyl-, C₃-C₈-Cycloalkenyl-, C₅-C₈-Cycloalkadienyl- oder C₂-C₆-Alkynyl-Gruppe, die jeweils bis zu sieben Substituenten R³¹ bis R³⁷ tragen können;

A⁶

eine C₁-C₈-Alkyl- oder C₃-C₈-Cycloalkyl-Gruppe, die jeweils bis zu sieben Substituenten R³¹ bis R³⁷ tragen können;

45

R³¹, R³², R³³, R³⁴, R³⁵, R³⁶, R³⁷

a) eine C₃-C₈-Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei C₁-C₄-Alkylreste tragen kann;

b) eine C₁-C₈-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

50

C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Cyano, C₃-C₈-Cycloalkyl oder Di-C₁-C₄-Alkylamino;

c) eine C₁-C₈-Alkoxygruppe oder eine C₃-C₅-Cycloalkoxygruppe, welche jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen können:

C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₈-Cycloalkyl oder Di-C₁-C₄-Alkylamino;

55

d) eine C₁-C₄-Alkylthiogruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₈-Cycloalkyl oder Di-C₁-C₄-Alkylamino;

e) eine Di-C₁-C₄-Alkylamino-, eine Di-C₁-C₄-Alkylaminoxigruppe, eine C₅-C₈-Cycloalkaninoxigruppe oder eine C₁-C₁₀-Alkaninoxigruppe;

f) eine C₂-C₆-Alkenyl- oder eine C₂-C₆-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio;

g) Wasserstoff;

5 h) Nitro, Halogen, Cyano, Tri-C₁-C₄-alkylsilyl;

mit der Maßgabe, daß A nicht für eine Hydroxy-Gruppe steht, wenn R¹ und R² beide Wasserstoff bedeuten oder wenn R¹ Wasserstoff und R² Phenyl bedeutet.

Die voranstehend genannten Verbindungen dienen insbesondere als Zwischenprodukte zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, z.B. von substituierten Salicylsäurederivaten, die gemäß dem Stand der Technik (z.B. DE-A 39 19 435, EP-A 346 789, EP-A 490 060, WO 93/03017, EP-A 249 708, 287 072, 287 079 und 10 315 889) gute herbizide und/oder bioregulatorische Wirkung aufweisen. Sie zeigen aber auch selber eine gute herbizide Wirkung.

Die Herstellung von 1,3-Benzodioxolen und Benzodioxanderivaten wird in Chemical Abstracts 91 (23): 193238u (L. Bonsignore et al., Rend. Semin. Fac. Sci. Univ. Cagliari, Bd. 48, S. 275-283 (1978)) 15 beschrieben.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, den Zugang zu verschiedenen substituierten Salicylsäurederivaten, z.B. den in obengenannten Publikationen beschriebenen Verbindungen, zu erleichtern und ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen zur Verfügung zu stellen.

Demgemäß wurden die eingangs genannten cyclischen Acetale I gefunden. Weiterhin wurde eine vorteilhafte Methode zur Umsetzung der Acetale I zu den biologisch aktiven Wirkstoffen gefunden. 20 Gegenstand der Erfindung sind ferner chemisch eigenartige Verfahren zur Herstellung der Acetale I, herbizide Mittel, enthaltend die Verbindungen I und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

In der Beschreibung haben die unten genannten Substituenten bevorzugt folgende Bedeutung:

25 C₁-C₄-Alkyl: Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 2-Methyl-2-propyl, 2-Methyl-1-propyl, 1-Butyl, 2-Butyl;

C₁-C₈-Alkyl: C₁-C₄-Alkyl sowie Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl; 30

C₁-C₂-Halogenalkyl: Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlordifluormethyl, Dichlorfluormethyl, Trichlormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

C₁-C₂-Halogenalkoxy: Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, 1-Fluorethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy und Pentafluorethoxy; 35

C₁-C₄-Alkoxy: Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, 1-Methylethoxy;

C₁-C₄-Alkylthio: Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio, 1,1-Dimethylethylthio, insbesondere Methylthio und Ethylthio; 40

C₃-C₆-Alkenyl: 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl; 45

C₃-C₆-Alkyl: 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl; 50

Halogen: Chlor, Brom, Iod, Fluor;

C₃-C₈-Cycloalkenyl: Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cycloheptenyl, Cyclooctenyl, besonders bevorzugt Cyclopentenyl, Cycloheptenyl und Cyclooctenyl;

C₅-C₈-Cycloalkadienyl: Cyclopentadienyl, 1,3-Cyclohexadienyl, 1,4-Cyclohexadienyl, 1,3-Cycloheptadienyl, 1,4-Cycloheptadienyl, 1,3-Cyclooctadienyl, 1,4-Cyclooctadienyl, 1,5-Cyclooctadienyl;

C₃-C₈-Cycloalkyl Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cycloheptyl, besonders bevorzugt Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl;

5 Di-C₁-C₄-Alkylaminoxy: Dimethylaminoxy, N-Methyl-N-ethylaminoxy, Diethylaminoxy, N-Methyl-N-propylaminoxy, N-Ethyl-N-propylaminoxy, Dipropylaminoxy, Diisopropylaminoxy, N-Isopropyl-N-methylaminoxy, N-Ethyl-N-isopropylaminoxy, N-Isopropyl-N-propylaminoxy, Dibutylaminoxy, Di-2-methylpropylaminoxy, Di-1-methylpropylaminoxy, N-Butyl-N-methylaminoxy sowie Isomere, N-Butyl-N-ethylaminoxy sowie Isomere, N-Butyl-N-propylaminoxy sowie Isomere;

10 C₁-C₁₀-Alkaniminoxy: Methaniminoxy, Ethaniminoxy, 1-Propaniminoxy, 2-Propaniminoxy, 1-Butaniminoxy, 2-Butaniminoxy, 2-Methylpropan-1-iminoxy, 1-Pentaniminoxy, 2-Pentaniminoxy, 3-Pentaniminoxy, 3-Methylbutan-2-iminoxy, 3-Methylbutan-1-iminoxy, 2-Methylbutan-1-iminoxy, 2,2-Dimethylpropan-1-iminoxy, Hexaniminoxy sowie Isomere, Heptaniminoxy sowie Isomere, Octaniminoxy sowie Isomere, Nonaniminoxy sowie Isomere, Decaniminoxy sowie Isomere; ganz besonders bevorzugt sind 2-Propaniminoxy, 2-Butaniminoxy,

15 2-Pentaniminoxy, 3-Pentaniminoxy, 2-Hexaniminoxy, 3-Hexaniminoxy sowie 2,2-Dimethylpropan-1-iminoxy; C₅-C₈-Cycloalkaniminoxy: Cyclopentaniminoxy, Cyclohexaniminoxy, Cycloheptaniminoxy, Cyclooctaniminoxy;

Di-C₁-C₄-Alkylamino: Dimethylamino, N-Methyl-N-ethylamino, Diethylamino, N-Methyl-N-propylamino, N-Ethyl-N-propylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, N-Isopropyl-N-methylamino, N-Ethyl-N-isopropylamino, N-Isopropyl-N-propylamino, Dibutylamino, Di-2-methylpropylamino, Di-1-methylpropylamino, N-Butyl-N-methylamino sowie Isomere, N-Butyl-N-ethylamino sowie Isomere, N-Butyl-N-propylamino sowie Isomere.

Im Hinblick auf die bestimmungsgemäße Verwendung der Endprodukte (z.B. Salicylsäurederivate IV) sind Verbindungen der Formel I als Zwischenprodukte bevorzugt, bei denen die Substituenten folgende Bedeutung haben:

25 R¹, R²

Wasserstoff;

C₁-C₄-Alkyl, wobei dieser Rest jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei C₁-C₄-Alkoxy-Gruppen tragen kann, ganz besonders bevorzugt sind Methyl und Ethyl;

30 Phenyl, wobei dieser Rest jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen kann: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, besonders C₁-C₂-Halogenalkyl oder Nitro, ganz besonders bevorzugt ist Phenyl;

ferner können die beiden Reste gemeinsam eine C₂-C₆-Alkylkette sein, wie eine 1,2-Ethylen-1,3-Propylen, 1,4-Butylen-, 1,5-Pentylen- oder 1,6-Hexylengruppe, die die durch ein bis fünf Halogenatome und/oder C₁-C₄-Alkylreste substituiert sein kann, ganz besonders bevorzugt sind die 1,4-Butylen- und 1,5-

35 Pentylengruppen;

A

ein Rest A¹ bis A⁶;

A¹

Hydroxy;

40 A²
ein Halogenatom, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyloxy, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy oder Fluorsulfonyloxy;

A³
Cyano, Nitro, Formyl;

A⁴

45 ein Phenylring oder ein 5- oder 6-gliedriger gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus mit ein bis vier Heteroatomen aus der Gruppe: Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff im Ring, wie Phenyl, Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl, Pyridin-4-yl, Pyrimidin-2-yl, Pyrimidin-4-yl, Pyrimidin-5-yl, Pyrazin-2-yl, Pyridazin-3-yl, Pyridazin-4-yl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl, 1,2,4-Triazin-6-yl, 1,2,4,5-Tetrazin-3-yl, Tetrahydrothiopyran-2-yl, Tetrahydrothiopyran-3-yl, Tetrahydrothiopyran-4-yl, Tetrahydropyran-2-yl, Tetrahydropyran-3-yl, Tetrahydropyran-4-yl, Dihydropyran-yl, Dihydrothiopyran-yl, Piperidin-2-yl, Piperidin-3-yl, Piperidin-4-yl, Morpholin-2-yl, Morpholin-3-yl, Furan-2-yl, Furan-3-yl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, Tetrahydrofuran-2-yl, Tetrahydrofuran-3-yl, 2,3-Dihydrofuran-3-yl, 2,3-Dihydrofuran-2-yl, 2,3-Dihydrofuran-4-yl, 2,3-Dihydrofuran-5-yl, 3,4-Dihydrofuran-2-yl, 3,4-Dihydrofuran-3-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-4-yl, 2,3-Dihydrothien-5-yl, 3,4-Dihydrothien-2-yl, 3,4-Dihydrothien-3-yl, Tetrahydrothien-2-yl, Tetrahydrothien-3-yl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, Imidazol-2-yl, Imidazol-4-yl, Imidazol-5-yl, Pyrazol-3-yl, Pyrazol-4-yl, Pyrazol-5-yl, 1,2,3-Triazol-4-yl, 1,2,3-Triazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-5-yl, Tetrazol-5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4-yl, 1,2,3-Thiadiazol-5-yl, 1,2,5-Thiadiazol-3-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,3-Oxadiazol-4-yl, 1,2,3-Oxadiazol-5-yl, 1,2,5-Oxadiazol-3-yl, 1,3,4-

Oxadiazol-2-yl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxolan-4-yl, 1,3-Dithiolan-2-yl, 1,3-Dithiolan-4-yl, Oxazol-2-yl, Oxazol-4-yl, Oxazol-5-yl, Oxazolin-2-yl, Oxazolin-4-yl, Oxazolin-5-yl, Isoxazol-2-yl, Isoxazol-4-yl, Isoxazol-5-yl, Isoxazolin-2-yl, Isoxazolin-4-yl, Isoxazolin-5-yl, Thiazol-2-yl, Thiazol-4-yl, Thiazol-5-yl, Thiazolin-2-yl, Thiazolin-4-yl, Thiazolin-5-yl, Isothiazol-2-yl, Isothiazol-4-yl, Isothiazol-5-yl, Isothiazolin-2-yl, Isothiazolin-4-yl, Isothiazolin-5-yl, die jeweils durch bis zu fünf Reste R^{31} - R^{35} substituiert sein können;

Naphthyl oder ein benzokondensierter 5- oder 6-gliedriger Heteroaromat mit ein bis drei Heteroatomen aus der Gruppe: Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff im Ring, wie Benzofuranyl, Benzothieryl, 2,1,3-Benzothiadiazolyl, Indolyl, Indazolyl, Benzotriazolyl, 1,2,3-Benzothiadiazolyl, Benzoxazolyl, Benzisoxazolyl, Benzthiazolyl, Benzisothiazolyl, Chinoliny, Cinnoliny, Chinoxaliny, Phthalaziny oder Benzofuroxany, der durch bis zu fünf Resten R^{31} - R^{35} substituiert sein kann;

A^5

eine C_2 - C_6 -Alkenyl-, C_3 - C_8 -Cycloalkenyl-, C_5 - C_8 -Cycloalkadienyl- oder C_2 - C_6 -Alkynyl-Gruppe, die jeweils bis zu 7 Substituenten R^{31} - R^{37} tragen können;

A^6

eine C_1 - C_8 -Alkyl- oder C_3 - C_8 -Cycloalkyl-Gruppe, die jeweils bis zu 7 Substituenten R^{31} - R^{37} tragen können; R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{37}

a) eine C_3 - C_8 -Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei C_1 - C_4 -Alkylreste tragen kann;

b) eine C_1 - C_8 -Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, besonders C_1 - C_2 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Cyano, C_3 - C_8 -Cycloalkyl oder Di- C_1 - C_4 -Alkylamino;

c) eine C_1 - C_8 -Alkoxygruppe oder eine C_3 - C_5 -Cycloalkoxygruppe, welche jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen können:

C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_3 - C_8 -Cycloalkyl oder Di- C_1 - C_4 -Alkylamino;

d) eine C_1 - C_4 -Alkylthiogruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, besonders C_1 - C_2 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_3 - C_8 -Cycloalkyl oder Di- C_1 - C_4 -Alkylamino;

e) eine Di- C_1 - C_4 -Alkylamino-, eine Di- C_1 - C_4 -Alkylaminoxigruppe, eine C_5 - C_8 -Cycloalkaninoxigruppe oder eine C_1 - C_{10} -Alkaninoxigruppe;

f) eine C_2 - C_6 -Alkenyl- oder eine C_2 - C_6 -Alkynylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

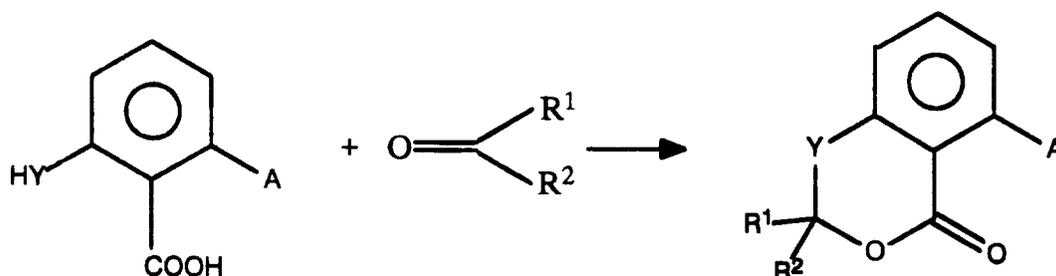
C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy oder C_1 - C_4 -Alkylthio;

g) Wasserstoff;

h) Nitro, Halogen, Cyano, Tri- C_1 - C_4 -alkylsilyl;

Y Sauerstoff oder Schwefel.

Die Herstellung der cyclischen Acetale mit $A=A^1$, A^2 , A^3 und A^6 erfolgt, indem man die zugrunde liegenden 6-Hydroxybenzoesäuren (für $Y=O$) bzw. 6-Mercaptobenzoensäuren (für $Y=S$) mit einer Verbindung $O=CR^1R^2$ in Gegenwart eines sauren Katalysators umsetzt:



($A = A^1$, A^2 , A^3 oder A^6)

Die Ausgangsstoffe sind allgemein bekannt oder in allgemein bekannter Weise zugänglich.

Man kann zur Bindung des bei der Reaktion entstehenden Wassers ein wasserentziehendes Mittel zusetzen wie z.B. Molsieb, Säureanhydride, wie Trifluoressigsäureanhydrid, Acetanhydrid, Natriumsulfat, Calciumchlorid, wenn das den Umsatz fördert. Geeignet ist auch ein reaktionsfähiges Acetal der Verbindung $O=CR^1R^2$, wie z.B. ein Dimethylacetal, Diethylacetal, Ethylenacetal oder Propylenacetal. Als Katalysatoren

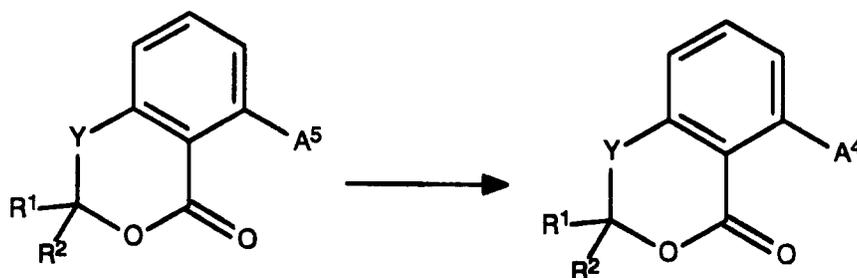
ten Lösungsmittel mit Wasser oder aliphatischen Alkoholen. Die Zugabe von Tetraalkylammoniumhalogeniden oder Alkalimetallhalogeniden wie z. B. Lithiumchlorid ist oft hilfreich und insbesondere anzuraten, wenn A^2 für Sulfonyloxireste steht.

Wenn X Wasserstoff bedeutet, ist es häufig vorteilhaft, dem Reaktionsgemisch eine anorganische oder organische Base zuzusetzen wie z.B. Calciumcarbonat, Natriumcarbonat, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Pyridin, Triethylamin usw.

Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -20 und 200 °C, bevorzugterweise zwischen 50 und 160 °C. Die Reaktionszeiten betragen üblicherweise zwischen einigen Minuten und 50 Stunden, meist 0,5-10 Stunden. Bei der Verwendung niedrig siedender Lösungsmittel ist es manchmal nützlich, die Umsetzung unter Eigendruck im Autoklaven durchzuführen.

Gegebenenfalls können die so erhaltenen Produkte der Formel I mit $A=A^4$ oder A^5 durch weitere Reaktionen in andere Zwischenprodukte der Formel I mit $A=A^4$ oder A^5 überführt werden. So kann es erforderlich sein, Schutzgruppen abzuspalten. Beispielsweise kann die Verbindung Nr. 1.017 aus Tabelle 1 durch hydrolytische Abspaltung des Trimethylsilylrestes aus Verbindung Nr. 1.001 aus Tabelle 1 in Gegenwart von Tetrabutylammoniumfluorid hergestellt werden.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung der Zwischenprodukte I mit $A=A^4$ ergibt sich durch Cycloaddition von cyclischen Acetalen I mit $A=A^5$ an ein Dien, Heterodien oder 1,3-Dipol gemäß folgender Reaktionsgleichung:



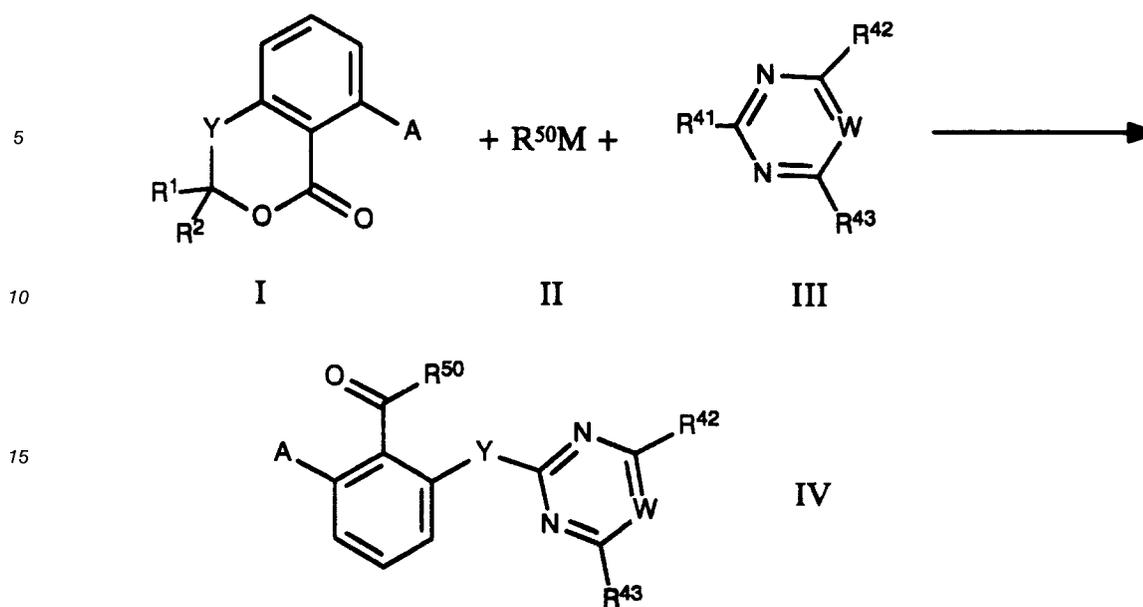
Für A^5 kommen die voranstehend beschriebenen Alkene und Alkine in Betracht, ganz besonders bevorzugt sind Vinyl und Ethinyl.

Hinsichtlich der (Hetero)Dienkomponente und möglicher 1,3-polarer Verbindungen sei auf G. March, *Advanced Organic Chemistry*, Second Edition, 1977, pp. 758-798 verwiesen.

Besonders bevorzugte Diene sind Cyclopentadien und 3-Sulfolen. Als 1,3-Dipole sind Nitriloxide besonders geeignet, die durch R^{31} substituiert sind. Auf diese Weise sind verschiedene Isoxazol- und Isoxazolinderivate der Formel I zugänglich (s. Herstellbeispiel Nr. 6).

Die oben beschriebenen Reaktionszeiten, -Temperaturen und Lösungsmittel sind auch hier geeignet, zusätzlich bieten sich unpolare Solventien wie Kohlenwasserstoffe wie Hexane, Heptane o. ä., Aromaten wie Toluol oder Chlorbenzol oder chlorierte Kohlenwasserstoffe an. In manchen Fällen kann es sinnvoll sein als Katalysator eine Protonen- oder Lewis-Säure zuzusetzen.

Die cyclischen Acetale I sind selber herbizid aktiv oder dienen zur Herstellung von Pflanzenschutzwirkstoffen, z.B. der Formel IV durch die Umsetzung mit einem Salz R^{50} -M und einem Heterocyclus III gemäß folgendem Reaktionsschema:



wobei R¹, R², Y und A die oben beschriebenen Bedeutungen haben und die übrigen Reste bedeuten:

M

ein Alkalimetallkation wie Lithium, Natrium, Kalium oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetallkations wie Magnesium, Calcium, Barium;

R⁴¹

Halogen wie Fluor, Chlor, Brom, Iod, Alkylsulfonyl, besonders Methylsulfonyl oder Halogenalkylsulfonyl, besonders Trifluormethylsulfonyl;

R⁵⁰

a) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat wie Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl und Triazolyl, welcher ein bis zwei Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

C₁-C₄-Alkyl;

C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere C₁-C₂-Halogenalkyl;

C₁-C₄-Halogenalkoxy, insbesondere C₁-C₂-Halogenalkoxy;

C₁-C₄-Alkoxy;

C₁-C₄-Alkylthio;

b) ein Rest -(O)_m-NR⁶R⁷ in dem m für 0 oder 1 steht und R⁶ und R⁷, die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

Wasserstoff;

C₁-C₈-Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl;

C₃-C₆-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Methyl-2-butenyl und 3-Methyl-2-pentenyl;

C₃-C₆-Alkinyl, vorzugsweise 2-Propinyl, 2-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl und 1-Methyl-2-butinyl, insbesondere 2-Propinyl;

C₃-C₈-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, wobei diese Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Alkinylgruppen jeweils ein bis fünf, insbesondere ein bis drei Halogenatome, bevorzugt Fluor oder Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können:

C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkenylthio,

C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Alkinylthio, wobei die in diesen Resten vorliegenden Alkenyl- und Alkinylbestandteile vorzugsweise den oben genannten Bedeutungen entsprechen;

C₁-C₄-Alkylcarbonyl wie insbesondere Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, 1-Methylethylcarbonyl, Butylcarbonyl, 1-Methylpropylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl, 1,1-Dimethylethylcarbonyl;

C₁-C₄-Alkoxycarbonyl wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propyloxycarbonyl, 1-Methylethoxycarbonyl, Butyloxycarbonyl, 1-Methylpropyloxycarbonyl, 2-Methylpropyloxycarbonyl, 1,1-Dimethylethoxycarbonyl;

C₃-C₆-Alkenylcarbonyl, C₃-C₆-Alkinylcarbonyl, C₃-C₆-Alkenyloxycarbonyl und C₃-C₆-Alkinyloxycarbonyl, wobei die Alkenyl- bzw. Alkinylreste vorzugsweise wie vorstehend definiert sind;

Phenyl, gegebenenfalls ein oder mehrfach substituiert durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-

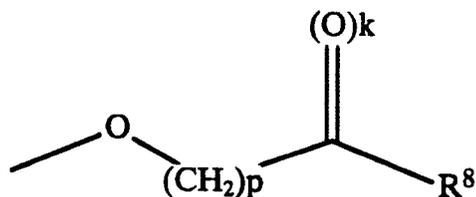
Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio wie beispielsweise 2-Fluorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Cyanophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Trifluorethoxyphenyl, 2-Methylthiophenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2-Methoxy-3-methylphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-Nitro-5-cyanophenyl, 2,6-Difluorphenyl;

5 Di-C₁-C₄-alkylamino wie insbesondere Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, N-Propyl-N-methylamino, N-Propyl-N-ethylamino, Diisopropylamino, N-Isopropyl-N-methylamino, N-Isopropyl-N-ethylamino, N-Isopropyl-N-propylamino;

R⁶ und R⁷ ferner Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, insbesondere C₁-C₂-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio;

10 oder R⁶ und R⁷ bilden gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, gegebenenfalls substituierte C₄-C₇-Alkylenkette, die ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, enthalten kann wie -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -CH₂-S-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-, -NH-(CH₂)₃-, -CH₂-NH-(CH₂)₂-, -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH=CH-(CH₂)₃-, wobei als Substituenten insbesondere C₁-C₄-Alkylreste in Betracht kommen;

15 c) ferner eine Gruppe



20

in der k die Werte 0, 1 und 2, p die Werte 1, 2, 3 und 4 annehmen und R⁸ für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, wie insbesondere für R⁶ und R⁷ genannt;

30 d) ferner ein Rest OR⁹, worin R⁹ bedeutet:

i) C₃-C₈-Cycloalkyl wie vorstehend genannt, welches ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen kann, insbesondere Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl;

ii) C₁-C₈-Alkyl, welches ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

35 C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Cyano, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Phenyl, ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy, wie insbesondere oben genannt;

40 iii) eine C₁-C₈-Alkylgruppe, welche ein bis fünf, vorzugsweise ein bis drei Halogenatome, insbesondere Fluor und/oder Chlor tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome oder ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom wie Pyrazolyl, Imidazolyl, Benzimidazolyl, Triazolyl, Benzotriazolyl, Isooxazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, gebunden über ein C-Atom oder falls möglich N-Atom, wobei der Heteroaromat ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

45 Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio. Insbesondere seien genannt: 1-Pyrazolyl, 3-Methyl-1-pyrazolyl, 4-Methyl-1-pyrazolyl, 3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 3-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Chlor-1-pyrazolyl, 4-Brom-1-pyrazolyl, 1-Imidazolyl, 1-Benzimidazolyl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benzotriazolyl, 3-Isopropylisoxazol-5-yl, 3-Methylisoxazol-5-yl, Oxazol-2-yl, Thiazol-2-yl, Imidazol-2-yl, 3-Ethylisoxazol-5-yl, 3-Phenylisoxazol-5-yl, 3-tert.-Butylisoxazol-5-yl;

50 iv) eine C₂-C₆-Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C₁-C₄-Alkoxyimino, C₃-C₆-Alkynyloxyimino, C₃-C₆-Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

v) eine C₃-C₆-Alkenyl- oder eine C₃-C₆-Alkynylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

55 vi) R⁹ ferner ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio, wie insbesondere oben genannt;

vii) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome wie Pyrazolyl, Imidazolyl, Benzimidazolyl, Triazolyl, Benztriazolyl, vorzugsweise gebunden über die 1-Position, wobei der Heteroaromat ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

5 C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio. Insbesondere seien genannt: 1-Pyrazolyl, 3-Methyl-1-pyrazolyl, 4-Methyl-1-pyrazolyl, 3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 3-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Chlor-1-pyrazolyl, 4-Brom-1-pyrazolyl, 1-Imidazolyl, 1-Benzimidazolyl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl, 3,4-Dichlorimidazol-1-yl;

10 viii) R⁹ ferner ein Gruppe -N=CR¹⁰R¹¹, worin R¹⁰ und R¹¹, die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio und/oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, wie insbesondere vorstehend genannt, tragen können;

15 Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio; oder R¹⁰ und R¹¹ bilden gemeinsam eine C₃-C₁₂ Alkylkette, welche ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen und ein Heteroatom aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wie insbesondere bei R⁶ und R⁷ genannt.

20 e) oder R⁵⁰ bildet einen Rest -NH-SO₂-R¹², in dem R¹² bedeutet:

C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl wie insbesondere vorstehend für R¹ genannt, wobei diese Reste einen C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkylthio- und/oder einen Phenylrest wie oben genannt tragen können;

Phenyl, gegebenenfalls substituiert, insbesondere wie vorstehend genannt;

25 R⁴² die voranstehend im einzelnen genannten C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Halogenalkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Halogenalkoxy-, C₁-C₄-Alkylthiogruppen und Halogenatome, insbesondere Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, besonders bevorzugt Methoxy;

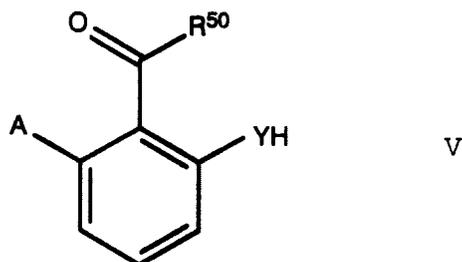
W Stickstoff oder CR¹³, worin

30 R¹³ bevorzugt Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R⁴³ eine 4-bis 5-gliedrige Alkyl- oder Alkenylkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist wie -CH₂-CH₂-O-, -CH=CH-O-, -CH₂-CH₂-CH₂-O-, -CH=CH-CH₂-O-, insbesondere Wasserstoff und -CH₂-CH₂-O-;

35 R⁴³ Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, besonders C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, besonders C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthiogruppen, insbesondere Chlor, Fluor, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, besonders bevorzugt Methoxy, oder mit R¹³ ist wie oben genannt zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft.

Die Umsetzung der cyclischen Acetale I mit dem Salz R⁵⁰M und die weitere Reaktion mit dem Heterocyclus der Formel III kann in einem Reaktionsgefäß direkt bis zum Wirkstoff IV durchgeführt werden. In diesem Fall gibt man zuerst das Salz R⁵⁰M zu, das man auch in situ aus einer Verbindung R⁵⁰H und einer Base herstellen kann. Anschließend fügt man dann den Heterocyclus III hinzu. Die Zugabe von III sollte vorteilhaft erst erfolgen, wenn der erste Schritt der Reaktion, die Addition des Salzes R⁵⁰M an das Zwischenprodukt I, weitgehend abgeschlossen ist. Das kann zwischen wenigen Minuten und etlichen Stunden dauern, wobei die Reaktionstemperatur zwischen -40 °C und 200 °C, meist zwischen 0 °C und 130 °C liegt.

45 Es ist auch möglich, die Reaktion nach der ersten Stufe abzubrechen und das Zwischenprodukt V



55 zu isolieren. Die Verbindung V kann man dann nach bekannten Verfahren, z.B. wie in den eingangs genannten Offenlegungsschriften beschrieben, weiter umsetzen.

In beiden Fällen sind die üblichen Lösungsmittel geeignet, vorausgesetzt, sie können von der verwendeten Base oder dem Salz $R^{50}M$ nicht selbst deprotoniert werden und an der Reaktion teilnehmen. Besonders gut geeignet sind polare Lösungsmittel, z. B. Ether wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Dioxan, Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylpropylenharnstoff oder Dimethylsulfoxid. Man kann einen Phasentransfer-Katalysator wie einen Kronenether oder ein quartäres Ammoniumsalz zusetzen, wenn das den Umsatz fördert.

Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -40 und $200^{\circ}C$, bevorzugterweise zwischen 0 und $160^{\circ}C$. Die Reaktionszeiten betragen üblicherweise zwischen einigen Minuten und 50 Stunden, meist 0,5-10 Stunden.

Pro Mol Ausgangsstoff I werden im allgemeinen 0,8 bis 3, insbesondere 0,9 bis 1,5 Moläquivalente der Verbindung II ($R^{50}M$) eingesetzt. Die Menge an Heterocyclus III liegt ebenfalls zweckmäßigerweise bei 0,8 bis 3, insbesondere 0,9 bis 1,5 Moläquivalenten, bezogen auf I.

Die Umsetzung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich; bei Atmosphärendruck, Über- oder Unterdruck vorgenommen werden.

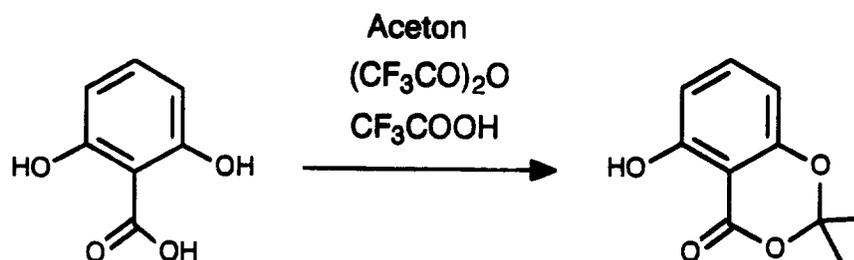
Die Möglichkeiten der Aufarbeitung sind vielfältig und hängen im Einzelfall von der Löslichkeit des Produktes in den verwendeten Lösungsmitteln sowie von der Mischbarkeit der Lösungsmittel mit Wasser und den Siedepunkten der Lösungsmittel ab. Sowohl wäßrige als auch nicht-wäßrige Aufarbeitungen sind möglich.

Eine geeignete Aufarbeitungsmethode besteht beispielsweise darin, die Reaktionsmischung, aus der man vorher das Lösungsmittel auch teilweise oder ganz verdampfen kann, mit Wasser zu vermischen und das Produkt aufzufiltrieren oder mit einem organischen Lösungsmittel zu extrahieren.

Synthesebeispiele

Beispiel 1

a)



5-Hydroxy-2,2-dimethyl-4H-(1,3)benzodioxin-4-on

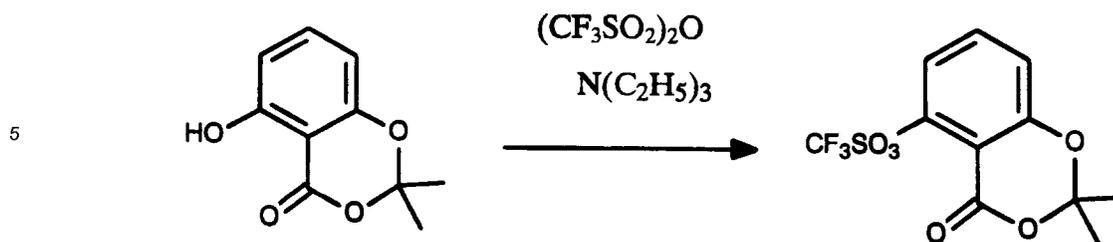
Man legt 100 g (0,66 Mol) 2,6-Dihydroxybenzoesäure in 800 ml Trifluoressigsäure vor und gibt 100 ml Aceton sowie 216 g (1,98 Mol) Trifluoressigsäureanhydrid zu. Man kocht 2 h unter Rückfluß, und tropft anschließend während weiterer 5,5 h unter Rückfluß 50 ml Aceton pro Stunde zu (gesamte Reaktionszeit 7,5 h, gesamte Acetonzugabe 375 ml). Die Reaktionsmischung wird im Vakuum bei ca. $55^{\circ}C$ eingeengt, dreimal mit Toluol aufgefüllt und wieder eingeengt und schließlich 1 h bei $45^{\circ}C$ an der Ölpumpe getrocknet.

Das ölige Produkt wird in 2 l Methyl-tert.-butylether aufgenommen, mit 2 l Wasser und 2 l gesättigter NaHCO_3 -Lösung versetzt und ca. 1,5 h gerührt. Man trennt die wäßrige Phase ab, extrahiert einmal mit Methyl-tert.-butylether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Kochsalzlösung, trocknet und engt im Vakuum ein. Der Rückstand wird mit 200 ml n-Pentan verrührt, abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 115 g (90%)

Schmp. $60-62^{\circ}C$.

b)



2,2-Dimethyl-5-trifluormethylsulfonyloxy-4H-(1,3)benzodioxin-4-on

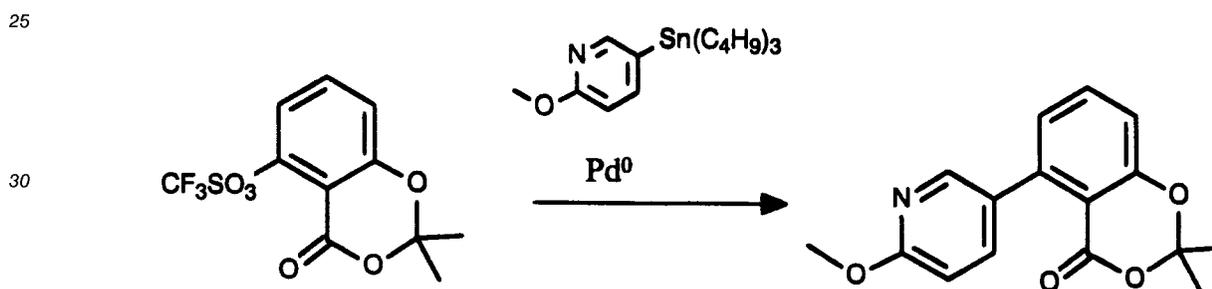
15 Man löst 80 g (0,41 Mol) 5-Hydroxy-2,2-dimethyl-4H-(1, 3)benzodioxin-4-on in 1,5 l Methylenchlorid, gibt bei 0 °C 129 g (1,28 Mol) Triethylamin zu und tropft dann innerhalb von 2 h 314 g (1,11 Mol) Trifluormethylsulfonsäureanhydrid zu. Man läßt auf 10 °C erwärmen, rührt bei dieser Temperatur 10 min nach und gibt die Mischung dann unter Rühren in 1,5 l Wasser bei 0 °C. Man trennt die organische Phase ab, extrahiert mit Methylenchlorid, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über Natriumsulfat und engt im Vakuum ein. Der Rückstand wird mit 200 ml n-

20 Pentan verrührt, abfiltriert, mit n-Pentan nachgewaschen und bei 40 °C an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 118 g (88 %)

Schmelzpunkt: 115 °C.

c)



2,2-Dimethyl-5-(2-methoxypyridin-5-yl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on

40 Man löst 8,7 g 2,2-Dimethyl-5-trifluormethylsulfonyloxy-4H-(1, 3)benzodioxin-4-on, 23,2 g 2-Methoxy-5-tributylstannylpyridin, 3,4 g Lithiumchlorid, 0,6 g Tetrakis(triphenylphosphin)palladium⁰ und 70 mg 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol in 150 ml Dioxan und rührt 3 h bei 140 °C im Autoklaven. Man engt im Vakuum ein, verrührt mit 200 ml n-Pentan, filtriert über wenig Kieselgel-60, wäscht mit n-Pentan nach und eluiert das Produkt mit Essigsäureethylester. Nach dem Einengen verbleiben 10,3 g vom Schmp. 160 °C.

45 d) 2-(4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin-2-yloxy)-6-(2-methoxypyridin-5-yl)benzoesäureacetonoximester

0,67 g Acetonoxim gelöst in 30 ml Toluol werden mit 1,66 g einer 30 %igen Natriummethylat-Lösung in Methanol versetzt und im Vakuum eingeeengt. Man gibt 35 ml Dimethylformamid und dann 2,5 g 2,2-Dimethyl-5-(2-methoxypyridin-5-yl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on zu, rührt 15 min bei Raumtemperatur und fügt schließlich 1,9 g 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin hinzu. Man rührt über Nacht nach, gießt in 300 ml Wasser, extrahiert mit Methyl-t-butylether, wäscht gründlich mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über Natriumsulfat und engt im Vakuum ein. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel-60 mit n-Hexan/Essigsäureethylester gereinigt.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,65 (s); 1,95 (s); 3,85 (s); 3,98 (s) ; 5,78 (s); 6,77 (d); 7,3-7,7 (m); 8,25 (d).

55

Beispiel 2

a) 2,2-Dimethyl-5-(6-methoxy-pyridin-2-yl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on

5 Man löst 10,9 g 2,2-Dimethyl-5-trifluormethylsulfonyloxy-4H-(1, 3)benzodioxin-4-on, 16,0 g 6-Methoxy-2-tributylstannyipyridin, 4,25 g Lithiumchlorid, 0,78 g Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium⁰ und 40 mg 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol in 120 ml Dioxan und rührt 4 h bei 140 °C im Autoklaven. Man engt im Vakuum ein und chromatographiert das Produkt an Kieselgel-60 mit Essigsäureethylester/Toluol. Man erhält 9,1 g (95 %)

10

b) 2-(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yloxy)-6-(6-methoxy-pyridin-2-yl)benzoesäurebenzylester

1,36 g Benzylalkohol gelöst in 50 ml Dimethylformamid werden mit 380 mg Natriumhydrid (80 %ig in Paraffinöl) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Man gibt 3,0 g 2,2-Dimethyl-5-(6-methoxy-pyridin-2-yl)-4H-(1, 3)benzodioxin-4-on zu, rührt 3 h bei Raumtemperatur und fügt schließlich 2,65 g 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin hinzu. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur, 1,5 h bei 80 °C und 3 h bei 115 °C, gießt in phosphorsaures Eiswasser, extrahiert mit Essigsäureethylester, wäscht mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt im Vakuum ein. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel-60 mit Cyclohexan/Toluol/Essigsäureethylester gereinigt.

20 ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,80 (s); 3,89 (s); 5,02 (s); 5,72 (s); 6,67 (d); 6,9-7,7 (m).

Beispiel 3

a) 2,2-Dimethyl-5-phenyl-4H-(1,3)benzodioxin-4-on

25

Zur Lösung von 2,93 g (9 mmol) 2,2-Dimethyl-5-trifluormethylsulfonyloxy-4H-(1,3)benzodioxin-4-on in 50ml Dimethylformamid gibt man unter Stickstoff 0,23 g (0,2 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin-Palladium, rührt einige Minuten und fügt dann 2,97g (14 mmol) Kaliumphosphat und 2,04 g (9,9 mmol) Phenylboronsäure-diisopropylester hinzu. Man erhitzt auf 100 °C bis zum vollständigen Umsatz (ca. 16h). Nach dem

30 Abkühlen gießt man die Reaktionslösung in eine Mischung aus 250 ml Wasser und 6 g Orthophosphorsäure, extrahiert dreimal mit Methyl-*tert*-Butylether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über Natriumsulfat und engt ein. Es verbleiben 2,6 g eines dunklen Öls, welches an Kieselgel mit Toluol/Aceton chromatographiert wird. Man erhält 1,3 g (57 %) eines farblosen Feststoffs, Fp. 158-163 °C (aus Hexan umkristallisiert).

35

b)

Die unter a) beschriebene Verbindung läßt sich analog auch unter Verwendung von 1,21 g (9 mmol) Phenylboronsäure anstatt des oben verwendeten Boronsäureesters herstellen. Ausbeute 1,7g (74%), physikalische Daten und Reinigung wie unter a).

40

Beispiel 4

2,2-Dimethyl-5-(3,4-(ethylendioxy)-1-phenyl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on

45

Zur Lösung von 4,24 g (13,6 mmol) 2,2-Dimethyl-5-trifluormethylsulfonyloxy-4H-(1,3)benzodioxin-4-on in 50 ml Dimethylformamid gibt man unter Stickstoff 0,35 g (0,3 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin-Palladium, rührt einige Minuten und fügt dann 4,24 g (20 mmol) Kaliumphosphat und 2,70 g (15 mmol) 3,4-(Ethylendioxy)-1-phenylboronsäure hinzu. Man erhitzt auf 100 °C bis zum vollständigen Umsatz (ca. 16h).

50 Nach dem Abkühlen gießt man die Reaktionslösung in eine Mischung aus 250 ml Wasser und 8 g Orthophosphorsäure, extrahiert dreimal mit Methyl-*tert*-Butylether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über Natriumsulfat und engt ein. Es verbleiben 7,6 g eines dunklen Öls, welches an Kieselgel mit Toluol/Aceton chromatographiert wird. Man erhält ein farbloses Öl, NMR siehe Tabelle Nr. 1.040.

55

Beispiel 5

2,2-Dimethyl-5-(3-methyl-3-buten-1-ynyl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on

5 Zur Lösung von 15,0 g (46 mmol) 2,2-Dimethyl-5-trifluormethylsulfonyloxy-4H-(1,3)benzodioxin-4-on in 150 ml Dimethylformamid gibt man unter Stickstoff 0,64 g (0,92 mmol) Bistriphenylphosphin-Palladiumdichlorid, 4,4 ml (46 mmol) 3-Methyl-3-buten-1-in und 24 ml Triethylamin. Man erhitzt 0,5 h auf 115 °C, gibt dann bei dieser Temperatur innerhalb von 1 h nochmals 6,6 ml 3-Methyl-3-buten-1-in zu und rührt 15 min nach. Nach dem Abkühlen gießt man die Reaktionslösung in 500 ml phosphorsaures (pH 3) Wasser bei
 10 0 °C, extrahiert mit Methyl-tert.-Butylether, wäscht die vereinigten organischen Phasen sorgfältig mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über Natriumsulfat und engt ein. Es verbleiben 14 g eines dunklen Öls, welches an Kieselgel mit n-Hexan/Ethylacetat chromatographiert wird. Man erhält 7,0 g farblose Kristalle, Fp. 60 °C (vgl. Tabelle 1, Nr. 1.009).

15 Beispiel 6

2,2-Dimethyl-5-(3-methylisoxazol-5-yl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on

Man bereitet zunächst durch Chlorierung von Acetaldoxim mit elementarem Chlor eine Lösung von 1-
 20 Chlor-1-(N-hydroxyimino)ethan, die einen Gehalt von ca. 0,18 Mol in 210 ml Methyl-tert.-butylether hat.

Zu einer Lösung von 8,0 g 2,2-Dimethyl-5-(ethinyl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on in 400 ml Methyl-tert.-butylether gibt man unter Rühren bei 0 °C 53 ml der oben beschriebenen Lösung von 1-Chlor-1-(N-hydroxyimino)ethan und 6,3 ml Triethylamin, läßt auf Raumtemperatur kommen und rührt über Nacht nach. Man gibt nochmals 53 ml der oben beschriebenen Lösung von 1-Chlor-1-(N-hydroxyimino)ethan und 6,3 ml
 25 Triethylamin zu und rührt 24 h bei Raumtemperatur. Anschließend gießt man die Reaktionslösung in phosphorsaures (pH 4) Wasser bei 0 °C, extrahiert mit Methyl-tert.-Butylether, wäscht die vereinigten organischen Phasen sorgfältig mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt ein. Es verbleiben 8,8 g Rohprodukt, welches an Kieselgel mit n-Hexan/Ethylacetat chromatographiert wird. Man erhält 4,1 g farblose Kristalle, Fp. 74 °C (vgl. Tabelle 1, Nr. 1.020).

30

Beispiel 7

a) 5-Chlor-2,2-dimethyl-4H-[3,1]benzoxathiin-4-on

35 20 g (106 mmol) 2-Chlor-6-mercaptobenzoessäure, 26 ml (212 mmol) 2,2-Dimethoxypropan und 2 g Amberlyst 15 (stark saures Ionenaustauscherharz) werden in 1 l Toluol 3 h unter Rückfluß gekocht. Man destilliert nun 100 ml innerhalb von 2 h ab, fügt noch 10 ml 2,2-Dimethoxypropan zu, kocht eine kurze Zeit weiter, rührt über Nacht bei Raumtemperatur, filtriert und engt im Vakuum ein. Ausbeute: 22,4 g (92 %) Öl, ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 1,82 (s); 7,18-7,40 (m).

40

b) 5-Chlor-2-phenyl-4H-[3,1]benzoxathiin-4-on

ist unter Verwendung von Benzaldehyddimethylacetal analog Beispiel 7a herstellbar (Fp. 97-103 °C).

45 Beispiel 8

2,2-Dimethyl-5-(pyridin-2-yl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on

Man löst 6,0 g (18,4 mmol) 2,2-Dimethyl-5-trifluormethylsulfonyloxy-4H-(1,3)benzodioxin-4-on, 7,0 g
 50 (19,0 mmol) 2-Tributylstannylpyridin 2,3 g (55,2 mmol) Lithiumchlorid und 420 mg (0,36 mmol) Tetrakis-triphenylphosphin-palladium⁰ in 60 ml Dioxan und 90 ml Dimethylformamid und kocht 1,5 h unter Rückfluß (Reaktionstemperatur ca. 120 °C). Man rührt bei 0 °C in 1,4 l Wasser ein, extrahiert mit Methyl-tert.-butylether, wäscht mit Wasser und Kochsalzlösung, trocknet über Natriumsulfat und engt im Vakuum ein. Man nimmt in 60 ml Essigsäureethylester auf, gibt 8 g Kaliumfluorid zu und rührt über Nacht. Es wird abfiltriert, mit reichlich Essigsäureethylester nachgewaschen und das Filtrat im Vakuum eingengt. Das
 55 Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel-60 mit Hexan/Essigsäureethylester gereinigt. Ausbeute: 2,39 g (51 %). Schmelzpunkt: 142 °C.

Beispiel 9

2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(ethinyl)-benzoesäure(2,2,2-trifluorethyl)ester

5 Man legt 2,0 g 2,2,2-Trifluorethanol in 80 ml Dimethylformamid vor und gibt bei Raumtemperatur 0,60 g 80%iges Natriumhydrid zu. Nach 1 h hat sich eine klare Lösung gebildet und man gibt 5,0 g 2,2-Dimethyl-5-(trimethylsilylethynyl)-4H-(1, 3)benzodioxin-4-on bei Raumtemperatur zu. Nach 20 min gibt man 4,0 g 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin zu und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Anschließend gießt man die Reaktionslösung in 400 ml phosphorsaures (pH 3) Wasser bei 0 °C, extrahiert mit Methyl-tert.-
10 Butylether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt ein. Es verbleiben 6,4 g Rohprodukt, welches an Kieselgel mit n-Hexan/Ethylacetat chromatographiert wird. Man erhält ein farbloses Öl (1,2 g). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,33 (s); 3,83 (s); 4,55 (q); 5,80 (s); 7,25-7,50 (m).

Beispiel 10

15

2,2-Dimethyl-5-(2-chlorpyridin-4-yl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on

a) 2,2-Dimethyl-5-(1-oxypyridin-4-yl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on

20 Man legt 300 mg 2,2-Dimethyl-5-(pyridin-4-yl)-4H-[1,3]benzodioxin-4-on in 20 ml Methylenchlorid vor, gibt bei Raumtemperatur 260 mg 3-Chlorperbenzoesäure zu und rührt über Nacht. Die Reaktionsmischung wird direkt durch Chromatographie an Kieselgel-60 mit Methylenchlorid/Methanol aufgearbeitet. Ausbeute 200 mg. ¹H-NMR (CDCl₃): δ: 1,80 (s); 6,95 (d); 7,07 (d); 7,25 (d); 7,60 (t); 8,25 (d).

b) 2,2-Dimethyl-5-(2-chlorpyridin-4-yl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on

25 Man legt 850 mg 2,2-Dimethyl-5-(1-oxypyridin-4-yl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on in 20 ml POCl₃ vor und rührt 4 h bei 105 °C. Man entfernt die flüchtigen Anteile im Vakuum, gießt in eine Mischung von 50 ml Eiswasser und 30 ml Methyl-tert.-butylether, stellt mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung auf einen pH-Wert von 7,5 ein und extrahiert mit Methyl-tert.-butylether. Der Extrakt wird mit Kochsalz-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Ausbeute: 490 mg. ¹H-NMR (CDCl₃): δ: 1,80 (s); 6,95 (d); 7,07 (d); 7,16 (d); 7,27 (s); 7,59 (t); 8,40 (d).

30 Die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen I können beispielsweise analog zu den jeweils angegebenen Synthesebeispielen hergestellt werden.

35

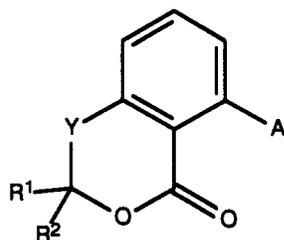
40

45

50

55

Tabelle 1



I

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten
1.001	Trimethylsilylethynyl	5	CH ₃	CH ₃	O	δ (C): 0,30 (s); 1,72 (s); 6,93 (d); 7,32 (d); 7,47 (t).
1.002	3,3-Dimethyl-1-butynyl	5	CH ₃	CH ₃	O	n _D ²⁴ =1,5365
1.003	Phenylethynyl	5	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=101-102°C
1.004	3-Methoxy-1-propynyl	5	CH ₃	CH ₃	O	δ (C): 1,85 (s); 3,55 (s); 4,42 (s); 6,95 (d); 7,25 (d); 7,45 (t).
1.005	3-(Dimethyl-amino)-1-propynyl	5	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=59°C
1.006	1-Pentynyl	5	CH ₃	CH ₃	O	δ (C): 1,10 (t); 1,68 (mc); 1,70 (s); 2,50 (t); 6,87 (d); 7,20 (d); 7,40 (t).
1.007	Pyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=142°C
1.008	Cyclohexylethynyl	5	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=60°C
1.009	3-Methyl-3-buten-1-ynyl	5	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=60°C
1.010	Pyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=170°C
1.011	4-Methyloxazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=159°C
1.012	Pyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=172°C
1.013	5-Methyloxazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	δ (C): 1,80 (s); 2,25 (s); 7,10 (d); 7,40 (d); 7,50 (s); 7,60 (t).
1.014	3-(2-Propaniminoxy)-1-propynyl	5	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=73°C

EP 0 657 441 A2

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten
1.015	3-(Morpholin-4-yl)-1-propinyl	5	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=79°C
1.016	4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-3-methyl-3-buten-1-inyl	5	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=110°C
1.017	Ethynyl	5	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=76°C
1.018	6-Methylpyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=122°C
1.019	5-Methylpyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=127°C
1.020	3-Methylisoxazol-5-yl	1,2,6,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=74°C
1.021	1-Methylpyrrol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	δ (C): 1,77 (s); 3,42 (s); 6,13 (m); 6,25 (m); 6,75 (m); 6,97 (d); 7,10 (d); 7,53 (t).
1.022	3-Ethylisoxazol-5-yl	1,2,6,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=105°C
1.023	2-Methoxypyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=160°C
1.024	2-Isopropoxypyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=178°C
1.025	2-Ethylthiopyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	δ (C): 1,40 (t); 1,80 (s); 3,21 (q); 7,00 (mc); 7,20 (d); 7,45-7,60 (m); 8,40 (d).
1.026	2-Methylthiopyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=138°C
1.027	2-Ethoxypyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=170°C
1.028	3-Isopropylisoxazol-5-yl	1,2,6,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=78°C
1.029	2-Cyclopropylpyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.030	2-Cyclopropylpyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.031	2-Isopropylthiopyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=116°C
1.032	Thiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=128-130°C
1.033	Thiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=140-143°C
1.034	Oxazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=133-135°C
1.035	Methyl	1a,7	H	t.-C ₄ H ₉	0	δ (D): 1,05 (s); 2,60 (s); 5,40 (s); 7,05 (m); 7,52 (t).
1.036	Methyl	1a,7	H	C ₆ H ₅	0	Fp.=105-115°C

EP 0 657 441 A2

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten	
5	1.037	Brom	1a,7	CH ₃	CH ₃	O	δ (D): 1,70 (s); 7,17 (d); 7,55 (m).
10	1.038	Brom	1a,7	CH ₃	CH ₃	S	δ (D): 1,78 (s); 7,50 (m); 7,74 (d).
10	1.039	Phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=158-163°C
15	1.040	3,4-(Ethylendioxy)phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	δ (C): 1,77 (s); 4,27 (s); 6,75-7,00 (m); 7,48 (t).
15	1.041	4-Formylphenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=114-117°C
20	1.042	6-Methoxypyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=130-132°C
20	1.043	6-Methylthiopyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=134-135°C
20	1.044	6-Isopropoxypyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=132-133°C
20	1.045	6-Ethoxypyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=157-158°C
20	1.046	4-Methylpyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=110-115°C
25	1.047	6-Isopropylthiopyri- din-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=116-119°C
25	1.048	4,6-Dimethylpyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=128-129°C
30	1.049	3,5-Dimethylisoxa- zol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	δ (C): 1,78 (s); 2,12 (s); 2,30 (s); 6,87 (d); 7,05 (d); 7,57 (t).
35	1.050	6-(2-Dimethylamino- ethoxy)-pyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	δ (C): 1,80 (s); 2,34 (s); 2,72 (t); 4,40 (t); 6,78 (d); 7,03 (d); 7,20 (d); 7,50-7,70 (m).
40	1.051	3-Furyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	Fp.=97°C
40	1.052	2-Furyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	
45	1.053	2-Methyl-3-furyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	
45	1.054	4-Methyl-3-furyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	
45	1.055	3-Methyl-2-furyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	
45	1.056	4-Methyl-2-furyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	
45	1.057	5-Methyl-2-furyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	
50	1.058	5-Methoxy-2-furyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	
50	1.059	2-Thienyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	O	

55

EP 0 657 441 A2

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten
	3-Thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	5-Methoxy-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
5	4-Methoxy-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	3-Methoxy-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	5-Fluor-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	3-Fluor-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
10	4-Fluor-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	5-Methyl-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	3-Methyl-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	4-Methyl-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
15	5-Methylthio-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	3-Methylthio-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	4-Methylthio-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	5-Dimethyl- amino-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
20	3-Dimethyl- amino-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	4-Dimethyl- amino-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	4, 5-Dimethyl-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
25	3, 4-Dimethyl-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	3, 5-Dimethyl-2-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	5-Methoxy-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	4-Methoxy-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
30	2-Methoxy-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	5-Fluor-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	2-Fluor-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	4-Fluor-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
35	5-Methyl-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	2-Methyl-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	4-Methyl-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	5-Methylthio-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
40	2-Methylthio-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	4-Methylthio-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	5-Dimethyl- amino-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	2-Dimethyl- amino-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
45	4-Dimethyl- amino-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	4, 5-Dimethyl-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	2, 4-Dimethyl-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
	2, 5-Dimethyl-3-thienyl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	
50	Oxazol-4-yl	1, 2, 8	CH ₃	CH ₃	0	

55

EP 0 657 441 A2

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten
	1.098	Oxazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
5	1.099	2-Methyloxazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.100	2-Methyloxazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.101	2-Ethyloxazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.102	2-Ethyloxazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
10	1.103	2-Methoxyoxazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.104	2-Methoxyoxazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.105	2-Methylthioxazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.106	2-Methylthioxazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
15	1.107	2-Ethoxyoxazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.108	2-Ethoxyoxazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.109	5-Methyloxazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.110	4-Methyloxazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
20	1.111	5-Methyloxazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.112	4-Methyloxazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.113	Isoxazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.114	Isoxazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.115	Isoxazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
25	1.116	4-Methylisoxazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.117	5-Methylisoxazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.118	3-Methylisoxazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.119	5-Methylisoxazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
30	1.120	4-Trifluormethylisoxazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.121	5-Trifluormethylisoxazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.122	3-Trifluormethylisoxazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
35	1.123	5-Trifluormethylisoxazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.124	3-Trifluormethylisoxazol-5-yl	1,2,6,8	CH ₃	CH ₃	0
40	1.125	4-Trifluormethylisoxazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.126	1,2,3-Oxadiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.127	1,2,3-Oxadiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
45	1.128	5-Methyl-1,2,3-oxadiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.129	4-Methyl-1,2,3-oxadiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.130	5-Fluor-1,2,3-oxadiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
50	1.131	4-Fluor-1,2,3-oxadiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0

55

EP 0 657 441 A2

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten	
5	1.132	5-Trifluormethyl-1,2,3-oxadiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.133	4-Trifluormethyl-1,2,3-oxadiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.134	1,3,4-Oxadiazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.135	5-Methyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
10	1.136	5-Trifluormethyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.137	5-Methyl-thio-1,3,4-oxadiazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
15	1.138	1,2,4-Oxadiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.139	1,2,4-Oxadiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.140	5-Methyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
20	1.141	3-Methyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.142	5-Methoxy-1,2,4-oxadiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.143	3-Methoxy-1,2,4-oxadiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
25	1.144	5-Trifluormethyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.145	3-Trifluormethyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
30	1.146	1,2,5-Oxadiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.147	4-Methyl-1,2,5-oxadiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.148	4-Trifluormethyl-1,2,5-oxadiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
35	1.149	1,2,3-Thiadiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.150	1,2,3-Thiadiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.151	5-Methyl-1,2,3-thiadiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
40	1.152	4-Methyl-1,2,3-thiadiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.153	5-Fluor-1,2,3-thiadiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.154	4-Fluor-1,2,3-thiadiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
45	1.155	5-Trifluormethyl-1,2,3-thiadiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.156	4-Trifluormethyl-1,2,3-thiadiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.157	1,3,4-Thiadiazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
50	1.158	5-Methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	

55

EP 0 657 441 A2

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten	
5	1.159	5-Trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.160	5-Methylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.161	1,2,4-Thiadiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.162	1,2,4-Thiadiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
10	1.163	5-Methyl-1,2,4-thiadiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.164	3-Methyl-1,2,4-thiadiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
15	1.165	5-Methoxy-1,2,4-thiadiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.166	3-Methoxy-1,2,4-thiadiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.167	5-Trifluormethyl-1,2,4-thiadiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
20	1.168	3-Trifluormethyl-1,2,4-thiadiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.169	1,2,5-Thiadiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.170	4-Methyl-1,2,5-thiadiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
25	1.171	4-Trifluormethyl-1,2,5-thiadiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.172	Thiazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.173	4-Methylthiazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.174	5-Methylthiazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
30	1.175	4-Methylthiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.176	5-Methylthiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.177	2-Methylthiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.178	2-Methylthiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
35	1.179	4-Methoxythiazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.180	5-Methoxythiazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.181	4-Methoxythiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.182	5-Methoxythiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
40	1.183	2-Methoxythiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.184	2-Methoxythiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.185	4-Trifluormethylthiazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
45	1.186	5-Trifluormethylthiazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.187	4-Trifluormethylthiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.188	5-Trifluormethylthiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
50	1.189	2-Trifluormethylthiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	

55

EP 0 657 441 A2

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten
1.190	2-Trifluormethylthiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.191	4-Methylthiothiazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.192	5-Methylthiothiazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.193	4-Methylthiothiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.194	5-Methylthiothiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.195	2-Methylthiothiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.196	2-Methylthiothiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.197	Isothiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.198	Isothiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.199	Isothiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.200	5-Methylisothiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.201	4-Methylisothiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.202	5-Methylisothiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.203	3-Methylisothiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.204	3-Methylisothiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	δ (C): 1,79 (s); 2,54 (s); 7,00-7,15 (m); 7,55 (t).
1.205	4-Methylisothiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.206	5-Methylthioisothiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.207	4-Methylthioisothiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.208	5-Methylthioisothiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.209	3-Methylthioisothiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.210	3-Methylthioisothiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.211	4-Methylthioisothiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.212	5-Methoxyisothiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.213	4-Methoxyisothiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.214	5-Methoxyisothiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.215	3-Methoxyisothiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.216	3-Methoxyisothiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.217	4-Methoxyisothiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.218	5-Trifluormethylisothiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.219	4-Trifluormethylisothiazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.220	5-Trifluormethylisothiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.221	3-Trifluormethylisothiazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	

55

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten
5	1.222	3-Trifluormethylisothiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.223	4-Trifluormethylisothiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.224	4-Chlorisothiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.225	4-Fluorisothiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
10	1.226	4-Fluor-3-methylisothiazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.227	1-Methylpyrrol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.228	1-Methylpyrrol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.229	1-Ethylpyrrol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
15	1.230	1-Ethylpyrrol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.231	1-Phenylpyrrol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.232	1-Phenylpyrrol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.233	Pyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
20	1.234	Pyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.235	Pyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.236	1-Methylpyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.237	1-Methylpyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.238	1-Methylpyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
25	1.239	4-Methylpyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.240	5-Methylpyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.241	3-Methylpyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.242	5-Methylpyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
30	1.243	3-Methylpyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.244	4-Methylpyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.245	1,4-Dimethylpyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.246	1,5-Dimethylpyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
35	1.247	1,3-Dimethylpyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.248	1,5-Dimethylpyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.249	1,3-Dimethylpyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.250	1,4-Dimethylpyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
40	1.251	1-Phenylpyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.252	1-Phenylpyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.253	1-Phenylpyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.254	4-Phenylpyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
45	1.255	5-Phenylpyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.256	3-Phenylpyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.257	5-Phenylpyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.258	3-Phenylpyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.259	4-Phenylpyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
50	1.260	1-Phenyl-4-methylpyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0

EP 0 657 441 A2

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten	
5	1.261	1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.262	1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.263	1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
10	1.264	1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.265	1-Phenyl-4-methyl-pyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.266	1-Methoxypyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
15	1.267	1-Methoxypyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.268	1-Methoxypyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.269	4-Fluorpyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.270	5-Fluorpyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
20	1.271	3-Fluorpyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.272	5-Fluorpyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.273	3-Fluorpyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.274	4-Fluorpyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
25	1.275	4-Fluor-1-methyl-pyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.276	5-Fluor-1-methyl-pyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.277	3-Fluor-1-methyl-pyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
30	1.278	5-Fluor-1-methyl-pyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.279	3-Fluor-1-methyl-pyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.280	4-Fluor-1-methyl-pyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
35	1.281	4-Trifluor-methyl-1-methyl-pyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.282	5-Trifluor-methyl-1-methyl-pyrazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
40	1.283	3-Trifluor-methyl-1-methyl-pyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.284	5-Trifluor-methyl-1-methyl-pyrazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
45	1.285	3-Trifluor-methyl-1-methyl-pyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
50	1.286	4-Trifluor-methyl-1-methyl-pyrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	

55

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten	
	1.287	Imidazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
5	1.288	Imidazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.289	1-Methylimidazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.290	1-Methylimidazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.291	1-Methylimidazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
10	1.292	4-Methylimidazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.293	2-Methylimidazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.294	5-Methylimidazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.295	4-Methylimidazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
15	1.296	1,4-Dimethyl- imidazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.297	1,3-Dimethyl- imidazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.298	1,2-Dimethyl- imidazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
20	1.299	1,5-Dimethyl- imidazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.300	1,2-Dimethyl- imidazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
25	1.301	1,4-Dimethyl- imidazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.302	1-Phenylimidazol-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.303	1-Phenylimidazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.304	1-Phenylimidazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
30	1.305	1,2,3-Triazol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.306	1,2,4-Triazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.307	1-Methyl-1,2,3-tri- azol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
35	1.308	1-Methyl-1,2,3-tri- azol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.307	2-Methyl-1,2,3-tri- azol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.308	2,4-Dimethyl-1,2,3-tri- azol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
40	1.309	1,4-Dimethyl-1,2,3-tri- azol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.310	1,5-Dimethyl-1,2,3-tri- azol-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
45	1.311	1-Methyl-1,2,4-tri- azol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.312	1-Methyl-1,2,4-tri- azol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.313	4-Methyl-1,2,4-tri- azol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
50	1.314	1,3-Dimethyl-1,2,4-tri- azol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	

55

EP 0 657 441 A2

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten	
5	1.315	1,5-Dimethyl-1,2,4-triazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.316	3,4-Dimethyl-1,2,4-triazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.317	1-Trifluoromethyl-1,2,4-triazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
10	1.318	1-Trifluoromethyl-1,2,4-triazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.319	4-Trifluoromethyl-1,2,4-triazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
15	1.320	Tetrazol-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.321	2-Methylpyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.322	3-Methylpyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
20	1.323	2,3-Dimethylpyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.324	2,6-Dimethylpyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.325	2,5-Dimethylpyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.326	3,5-Dimethylpyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
25	1.327	2-Methoxypyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.328	3-Methoxypyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.329	2-Ethoxypyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.330	3-Ethoxypyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
30	1.331	2-Propoxypyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.332	3-Propoxypyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.333	2-Isopropoxypyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.334	3-Isopropoxypyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
35	1.335	2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-pyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.336	3-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-pyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.337	2-Methylthiopyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.338	3-Methylthiopyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
40	1.339	2-Trifluormethylpyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.340	3-Trifluormethylpyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
45	1.341	2-Fluorpyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.342	3-Fluorpyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.343	1-Methyl-5-methylthio-1,2,4-triazol-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.344	2-Trifluormethoxypyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
50	1.345	3-Trifluormethoxypyridin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	

55

EP 0 657 441 A2

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten	
5	1.346	2-(2,2,2-Trifluor-ethoxy)-pyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.347	2-Dimethylaminoxypyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.348	2-Cyclopentylloxypyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
10	1.349	2-Methylpyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.350	4-Methylpyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.351	3-Methylpyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.352	2-Methylpyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
15	1.353	2,4-Dimethylpyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.354	2,6-Dimethylpyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.355	2,3-Dimethylpyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.356	2,4-Dimethylpyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
20	1.357	2-Methoxypyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=148-150°C
	1.358	4-Methoxypyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.359	3-Methoxypyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=181-182°C
	1.360	2-Ethoxypyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=139-140°C
25	1.361	4-Ethoxypyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.362	3-Ethoxypyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=136-137°C
	1.363	2-Propoxypyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.364	4-Propoxypyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
30	1.365	3-Propoxypyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.366	2-Propoxypyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.367	2-Isopropoxypyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.368	4-Isopropoxypyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.369	3-Isopropoxypyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=105-107°C
35	1.370	2-Methylthiopyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=192-193°C
	1.371	4-Methylthiopyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.372	3-Methylthiopyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=151°C
40	1.373	2-(2,2,2-Trifluor-ethoxy)-pyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.374	4-(2,2,2-Trifluor-ethoxy)-pyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.375	3-(2,2,2-Trifluor-ethoxy)-pyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
45	1.376	2-(2,2,2-Trifluor-ethoxy)-pyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.377	2-Trifluormethylpyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.378	4-Trifluormethylpyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
50	1.379	3-Trifluormethylpyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	

55

EP 0 657 441 A2

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten	
5	1.380	2-Trifluormethylpyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.381	2-Fluorpyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.382	4-Fluorpyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.383	3-Fluorpyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
10	1.384	2-Fluorpyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.385	2-Trifluormethoxyppyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.386	4-Trifluormethoxyppyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
15	1.387	3-Trifluormethoxyppyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.388	2-Trifluormethoxyppyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.389	3-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-pyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
20	1.390	3-Dimethylaminoxypyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.391	2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-pyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.392	2-Dimethylaminoxypyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
25	1.393	4-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-pyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.394	4-Dimethylaminoxypyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
30	1.395	3-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-pyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.396	4-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-pyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.397	5-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-pyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
35	1.398	6-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-pyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=143-144°C
	1.399	6-Cyclopentylxypyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=140-142°C
40	1.400	3-Methylpyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.401	4-Methylpyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.402	3,4-Dimethylpyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.403	3,5-Dimethylpyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.404	3,6-Dimethylpyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
45	1.405	4,5-Dimethylpyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.406	5,6-Dimethylpyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.407	3-Methoxyppyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.408	4-Methoxyppyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
50	1.409	5-Methoxyppyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.410	3-Ethoxyppyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	

55

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten
1.411	4-Ethoxyppyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.412	5-Ethoxyppyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.413	3-Propoxyppyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.414	4-Propoxyppyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.415	5-Propoxyppyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.416	6-Propoxyppyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=84-86°C
1.417	3-Isopropoxyppyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.418	4-Isopropoxyppyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.419	5-Isopropoxyppyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.420	3-Methylthiopyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.421	4-Methylthiopyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.422	5-Methylthiopyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.423	3-Ethylthiopyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.424	4-Ethylthiopyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.425	5-Ethylthiopyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.426	6-Ethylthiopyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.427	3-Trifluormethylpyri- din-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.428	4-Trifluormethylpyri- din-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.429	5-Trifluormethylpyri- din-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.430	6-Trifluormethylpyri- din-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.431	3-Fluorpyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.432	4-Fluorpyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.433	5-Fluorpyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.434	6-Fluorpyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.435	3-Trifluormethoxyppyri- din-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.436	4-Trifluormethoxyppyri- din-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.437	5-Trifluormethoxyppyri- din-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.438	6-Trifluormethoxyppyri- din-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.439	4-Dimethylaminoxypyri- din-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.440	3-Dimethylaminoxypyri- din-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.441	5-Dimethylaminoxypyri- din-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.442	6-Dimethylaminoxypyri- din-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.443	Pyrimidin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
1.444	Pyrimidin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten	
	1.445	Pyrimidin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=176-177°C
5	1.446	4-Methoxypyrimidin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.447	5-Methoxypyrimidin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.448	4,6-Dimethoxy- pyrimidin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.449	2-Methoxypyrimidin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
10	1.450	6-Methoxypyrimidin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.451	2,6-Dimethoxy- pyrimidin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.452	2-Methoxypyrimidin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.453	4-Methoxypyrimidin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
15	1.454	2,4-Dimethoxy- pyrimidin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.455	4-Methylthiopyrimi- din-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
20	1.456	2-(2,2,2-Trifluor- ethoxy)-pyrimidin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.457	2-(2-Dimethylamino- ethoxy)-pyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=112°C
	1.458	2-(2-Methoxy- ethoxy)-pyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=161°C
25	1.459	6-(2-Methoxy- ethyl)-pyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.460	2-(Methoxy- methoxy)-pyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
30	1.461	6-(Methoxy- methoxy)-pyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.462	2-(Methoxy- methyl)-pyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.463	6-(Methoxy- methyl)-pyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
35	1.464	6-(Methylthio- methyl)-pyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.465	1-Naphthyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.466	2-Naphthyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
40	1.467	5-Benzotriazolyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.468	2-Benzothiazolyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.469	2-Benzoxazolyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.470	Chinolin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.471	Chinolin-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
45	1.472	Benzothien-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.473	2,3-Dihydrofuran-4-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.474	1-Cyclopentadienyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.475	5-Cyclopentadienyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
50	1.476	Vinyl	1,2,8, 1a,7	CH ₃	CH ₃	0	

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten
5	1.477	1-Chlorvinyl	1,2,8, 1a,7	CH ₃	CH ₃	0
	1.478	2-Chlorvinyl	1,2,8, 1a,7	CH ₃	CH ₃	0
	1.479	2-Propenyl	1a,7	CH ₃	CH ₃	0
	1.480	1-Propenyl	1,2,8, 1a,7	CH ₃	CH ₃	0
10	1.481	2-Methylpropen-1-yl	1,2,8, 1a,7	CH ₃	CH ₃	0
	1.482	1-Propinyl	5	CH ₃	CH ₃	0
	1.483	Tetrahydropyran-4-yl	1,2,8, 1a,7	CH ₃	CH ₃	0
15	1.484	Tetrahydropyran-3-yl	1,2,8, 1a,7	CH ₃	CH ₃	0
	1.485	Tetrahydrothiopyran-3-yl	1,2,8, 1a,7	CH ₃	CH ₃	0
	1.486	Tetrahydrothiopyran-4-yl	1,2,8, 1a,7	CH ₃	CH ₃	0
20	1.487	N-Methylpiperidin-4-yl	1,2,8, 1a,7	CH ₃	CH ₃	0
	1.488	N-Methylpyrrolidin-2-yl	1,2,8, 1a,7	CH ₃	CH ₃	0
25	1.489	Tetrahydrofuran-2-yl	1,2,8, 1a,7	CH ₃	CH ₃	0
	1.490	Tetrahydrofuran-3-yl	1,2,8, 1a,7	CH ₃	CH ₃	0
	1.491	2-Allyloxy-pyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
30	1.492	6-Allyloxy-pyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.493	2-Methoxyphenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.494	3-Methoxyphenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.495	4-Methoxyphenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
35	1.496	2-Ethoxyphenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.497	3-Ethoxyphenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.498	4-Ethoxyphenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.499	2-Propoxyphenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
40	1.500	3-Propoxyphenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.501	4-Propoxyphenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.502	2-Isopropoxyphenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.503	3-Isopropoxyphenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.504	4-Isopropoxyphenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
45	1.505	4-(2,2,2-Trifluor- ethoxy)phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.506	3-(2,2,2-Trifluor- ethoxy)phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
50	1.507	2-(2,2,2-Trifluor- ethoxy)phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0
	1.508	4-Cyclopropyloxyphenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0

55

EP 0 657 441 A2

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten	
5	1.509	4-(Trifluormethoxy)phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.510	4-(Difluormethoxy)phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.511	4-(Difluorchlor-methoxy)phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.512	4-(Methoxymethoxy)phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
10	1.513	4-(2-Methoxyethoxy)phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.514	4-(Ethoxymethoxy)phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.515	4-(Ethoxymethyl)phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.516	4-(Methylthio)phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
15	1.517	4-(Methylthio-methyl)phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.518	4-(2-Dimethylaminoethoxy)phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.519	4-(2-Propenyl)phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
20	1.520	4-(Vinyl)oxy)phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.521	4-(Allyl)oxy)phenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.522	4-Fluorphenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.523	Cyclopenten-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
25	1.524	Cyclopenten-1-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.525	Cyclohexen-1-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.526	Cyclohexen-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.527	Fluorsulfonyloxy	1b	CH ₃	CH ₃	0	
30	1.528	Chlor	1a,7	CH ₃	CH ₃	0	
	1.529	Iod	1a,7	CH ₃	CH ₃	0	
	1.530	Fluor	1a,7	CH ₃	CH ₃	0	
	1.531	Cyano	1a,7	CH ₃	CH ₃	0	
35	1.532	Nitro	1a,7	CH ₃	CH ₃	0	
	1.533	Formyl	1a,7	CH ₃	CH ₃	0	
	1.534	6-Dimethylamino-pyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.535	2-Dimethylamino-pyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
40	1.536	4-Dimethylaminophenyl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.537	2-Dimethylamino-pyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.538	2-(2-Propanimin-oxy)pyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
45	1.539	6-(2-Propanimin-oxy)pyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.540	2-(2-Propanimin-oxy)pyridin-3-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
50	1.541	Ethyl	1a,7	CH ₃	CH ₃	0	
	1.542	Propyl	1a,7	CH ₃	CH ₃	0	

55

Nr.	A	Methode	R ¹	R ²	Y	Phys. Daten	
	1.543	Methoxymethyl	1a,7	CH ₃	CH ₃	0	
5	1.544	2-Methoxyethyl	1a,7	CH ₃	CH ₃	0	
	1.545	1-Chlorethyl	1a,7	CH ₃	CH ₃	0	
	1.546	2,2,2-Trifluorethyl	1a,7	CH ₃	CH ₃	0	
	1.547	Methylthiomethyl	1a,7	CH ₃	CH ₃	0	
10	1.548	3-(2-Propaniminoxy)propenyl	1,2,8, 1a,7	CH ₃	CH ₃	0	
	1.549	(2-Propaniminoxy)methyl	1a,7	CH ₃	CH ₃	0	
15	1.550	6-(2-Methoxyethoxy)-pyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	δ (C): 1,80 (s); 3,46 (s); 3,75 (t); 4,50 (t); 6,81 (d); 7,03 (m); 7,20 (d); 7,50-7,70 (m) .
20	1.551	2-Methoxy-3-methyl-pyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	Fp.=166-168°C
25	1.552	2-Dimethylamino-pyridin-5-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.553	2-Dimethylamino-pyridin-6-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
	1.554	5-Dimethylamino-pyridin-2-yl	1,2,8	CH ₃	CH ₃	0	
30	1.555	2-Chlorpyridin-4-yl	10	CH ₃	CH ₃	0	

δ (C): ¹H-NMR in CDCl₃, Angaben in [ppm]

35 δ (D): ¹H-NMR in [D₆]-Dimethylsulfoxid, Angaben in [ppm]

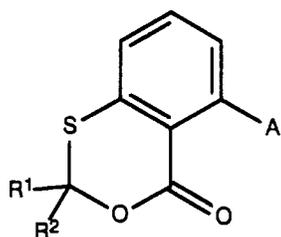
40

45

50

55

Tabelle 2



Nr.	A	R ¹	R ²	Phys. Daten
2.001	Trimethylsilylethynyl	CH ₃	CH ₃	
2.002	3,3-Dimethyl-1-butynyl	CH ₃	CH ₃	
2.003	Phenylethynyl	CH ₃	CH ₃	
2.004	3-Methoxy-1-propynyl	CH ₃	CH ₃	
2.005	3-(Dimethylamino)-1-propynyl	CH ₃	CH ₃	
2.006	1-Pentynyl	CH ₃	CH ₃	
2.007	Pyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.008	Cyclohexylethynyl	CH ₃	CH ₃	
2.009	3-Methyl-3-buten-1-ynyl	CH ₃	CH ₃	
2.010	Pyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.011	4-Methyloxazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.012	Pyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.013	5-Methyloxazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.014	3-(2-Propaniminoxy)-1-propynyl	CH ₃	CH ₃	
2.015	3-(Morpholin-4-yl)-1-propynyl	CH ₃	CH ₃	
2.016	4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-3-methyl-3-buten-1-ynyl	CH ₃	CH ₃	
2.017	Ethynyl	CH ₃	CH ₃	
2.018	6-Methylpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.019	5-Methylpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.020	3-Methylisoxazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.021	1-Methylpyrrol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.022	3-Ethylisoxazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.023	2-Methoxypyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.024	2-Isopropoxy-pyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.025	2-Ethylthiopyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.026	2-Methylthiopyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.027	2-Ethoxypyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.028	3-Isopropylisoxazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.029	2-Cyclopropylpyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.030	2-Cyclopropylpyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.031	2-Isopropylthiopyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.032	Thiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	

Nr.	A	R ¹	R ²	Phys. Daten	
	2.033	Thiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
5	2.034	Oxazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.035	Methyl	H	t-C ₄ H ₉	
	2.036	Methyl	H	C ₆ H ₅	
	2.037	Brom	CH ₃	CH ₃	
10	2.038	Cyclopropyl	CH ₃	CH ₃	
	2.039	Phenyl	CH ₃	CH ₃	
	2.040	3,4-(Ethylendioxy)phenyl	CH ₃	CH ₃	
	2.041	4-Formylphenyl	CH ₃	CH ₃	
	2.042	6-Methoxypyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	Fp.=110-112°C
15	2.043	6-Methylthiopyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.044	6-Isopropoxypyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.045	6-Ethoxypyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.046	4-Methylpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
20	2.047	6-Isopropylthiopyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.048	4,6-Dimethylpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.049	3,5-Dimethylisoxazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.050	6-(2-Dimethylaminoethoxy)pyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
25	2.051	3-Furyl	CH ₃	CH ₃	
	2.052	2-Furyl	CH ₃	CH ₃	
	2.053	2-Methyl-3-furyl	CH ₃	CH ₃	
	2.054	4-Methyl-3-furyl	CH ₃	CH ₃	
30	2.055	3-Methyl-2-furyl	CH ₃	CH ₃	
	2.056	4-Methyl-2-furyl	CH ₃	CH ₃	
	2.057	5-Methyl-2-furyl	CH ₃	CH ₃	
	2.058	5-Methoxy-2-furyl	CH ₃	CH ₃	
35	2.059	2-Thienyl	CH ₃	CH ₃	
	2.060	3-Thienyl	CH ₃	CH ₃	
	2.061	5-Methoxy-2-thienyl	CH ₃	CH ₃	
	2.062	4-Methoxy-2-thienyl	CH ₃	CH ₃	
40	2.063	3-Methoxy-2-thienyl	CH ₃	CH ₃	
	2.064	5-Fluor-2-thienyl	CH ₃	CH ₃	
	2.065	3-Fluor-2-thienyl	CH ₃	CH ₃	
	2.066	4-Fluor-2-thienyl	CH ₃	CH ₃	
45	2.067	5-Methyl-2-thienyl	CH ₃	CH ₃	
	2.068	3-Methyl-2-thienyl	CH ₃	CH ₃	
	2.069	4-Methyl-2-thienyl	CH ₃	CH ₃	
	2.070	5-Methylthio-2-thienyl	CH ₃	CH ₃	
	2.071	3-Methylthio-2-thienyl	CH ₃	CH ₃	
50	2.072	4-Methylthio-2-thienyl	CH ₃	CH ₃	
	2.073	5-Dimethylamino-2-thienyl	CH ₃	CH ₃	

55

Nr.	A	R ¹	R ²	Phys. Daten	
2.074	3-Dimethylamino-2-thienyl	CH ₃	CH ₃		
2.075	4-Dimethylamino-2-thienyl	CH ₃	CH ₃		
5	2.076	4,5-Dimethyl-2-thienyl	CH ₃	CH ₃	
2.077	3,4-Dimethyl-2-thienyl	CH ₃	CH ₃		
2.078	3,5-Dimethyl-2-thienyl	CH ₃	CH ₃		
2.079	5-Methoxy-3-thienyl	CH ₃	CH ₃		
10	2.080	4-Methoxy-3-thienyl	CH ₃	CH ₃	
2.081	2-Methoxy-3-thienyl	CH ₃	CH ₃		
2.082	5-Fluor-3-thienyl	CH ₃	CH ₃		
2.083	2-Fluor-3-thienyl	CH ₃	CH ₃		
15	2.084	4-Fluor-3-thienyl	CH ₃	CH ₃	
2.085	5-Methyl-3-thienyl	CH ₃	CH ₃		
2.086	2-Methyl-3-thienyl	CH ₃	CH ₃		
2.087	4-Methyl-3-thienyl	CH ₃	CH ₃		
2.088	5-Methylthio-3-thienyl	CH ₃	CH ₃		
20	2.089	2-Methylthio-3-thienyl	CH ₃	CH ₃	
2.090	4-Methylthio-3-thienyl	CH ₃	CH ₃		
2.091	5-Dimethylamino-3-thienyl	CH ₃	CH ₃		
2.092	2-Dimethylamino-3-thienyl	CH ₃	CH ₃		
25	2.093	4-Dimethylamino-3-thienyl	CH ₃	CH ₃	
2.094	4,5-Dimethyl-3-thienyl	CH ₃	CH ₃		
2.095	2,4-Dimethyl-3-thienyl	CH ₃	CH ₃		
2.096	2,5-Dimethyl-3-thienyl	CH ₃	CH ₃		
30	2.097	Oxazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.098	Oxazol-5-yl	CH ₃	CH ₃		
2.099	2-Methyloxazol-4-yl	CH ₃	CH ₃		
2.100	2-Methyloxazol-5-yl	CH ₃	CH ₃		
35	2.101	2-Ethyloxazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.102	2-Ethyloxazol-5-yl	CH ₃	CH ₃		
2.103	2-Methoxyoxazol-4-yl	CH ₃	CH ₃		
2.104	2-Methoxyoxazol-5-yl	CH ₃	CH ₃		
40	2.105	2-Methylthiooxazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.106	2-Methylthiooxazol-5-yl	CH ₃	CH ₃		
2.107	2-Ethoxyoxazol-4-yl	CH ₃	CH ₃		
2.108	2-Ethoxyoxazol-5-yl	CH ₃	CH ₃		
45	2.109	5-Methyloxazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.110	4-Methyloxazol-5-yl	CH ₃	CH ₃		
2.111	5-Methyloxazol-4-yl	CH ₃	CH ₃		
2.112	4-Methyloxazol-5-yl	CH ₃	CH ₃		
2.113	Isloxazol-3-yl	CH ₃	CH ₃		
50	2.114	Isloxazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	

55

Nr.	A	R ¹	R ²	Phys. Daten
2.115	Isoxazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.116	4-Methylisoxazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.117	5-Methylisoxazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.118	3-Methylisoxazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.119	5-Methylisoxazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.120	4-Trifluormethylisoxazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.121	5-Trifluormethylisoxazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.122	3-Trifluormethylisoxazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.123	5-Trifluormethylisoxazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.124	3-Trifluormethylisoxazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.125	4-Trifluormethylisoxazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.126	1,2,3-Oxadiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.127	1,2,3-Oxadiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.128	5-Methyl-1,2,3-oxadiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.129	4-Methyl-1,2,3-oxadiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.130	5-Fluor-1,2,3-oxadiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.131	4-Fluor-1,2,3-oxadiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.132	5-Trifluormethyl-1,2,3-oxadiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.133	4-Trifluormethyl-1,2,3-oxadiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.134	1,3,4-Oxadiazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.135	5-Methyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.136	5-Trifluormethyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.137	5-Methylthio-1,3,4-oxadiazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.138	1,2,4-Oxadiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.139	1,2,4-Oxadiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.140	5-Methyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.141	3-Methyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.142	5-Methoxy-1,2,4-oxadiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.143	3-Methoxy-1,2,4-oxadiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.144	5-Trifluormethyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.145	3-Trifluormethyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.146	1,2,5-Oxadiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.147	4-Methyl-1,2,5-oxadiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.148	4-Trifluormethyl-1,2,5-oxadiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.149	1,2,3-Thiadiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.150	1,2,3-Thiadiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.151	5-Methyl-1,2,3-thiadiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.152	4-Methyl-1,2,3-thiadiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	

Nr.	A	R ¹	R ²	Phys. Daten	
	2.153	5-Fluor-1,2,3-thiadiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.154	4-Fluor-1,2,3-thiadiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
5	2.155	5-Trifluormethyl-1,2,3-thiadiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.156	4-Trifluormethyl-1,2,3-thiadiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.157	1,3,4-Thiadiazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
10	2.158	5-Methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.159	5-Trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.160	5-Methylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.161	1,2,4-Thiadiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
15	2.162	1,2,4-Thiadiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.163	5-Methyl-1,2,4-thiadiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.164	3-Methyl-1,2,4-thiadiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.165	5-Methoxy-1,2,4-thiadiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
20	2.166	3-Methoxy-1,2,4-thiadiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.167	5-Trifluormethyl-1,2,4-thiadiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.168	3-Trifluormethyl-1,2,4-thiadiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
25	2.169	1,2,5-Thiadiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.170	4-Methyl-1,2,5-thiadiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.171	4-Trifluormethyl-1,2,5-thiadiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.172	Thiazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
30	2.173	4-Methylthiazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.174	5-Methylthiazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.175	4-Methylthiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.176	5-Methylthiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
35	2.177	2-Methylthiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.178	2-Methylthiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.179	4-Methoxythiazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.180	5-Methoxythiazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
40	2.181	4-Methoxythiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.182	5-Methoxythiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.183	2-Methoxythiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.184	2-Methoxythiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.185	4-Trifluormethylthiazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
45	2.186	5-Trifluormethylthiazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.187	4-Trifluormethylthiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.188	5-Trifluormethylthiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.189	2-Trifluormethylthiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
50	2.190	2-Trifluormethylthiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	

55

Nr.	A	R ¹	R ²	Phys. Daten
2.191	4-Methylthiothiazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.192	5-Methylthiothiazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
5 2.193	4-Methylthiothiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.194	5-Methylthiothiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.195	2-Methylthiothiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.196	2-Methylthiothiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
10 2.197	Isothiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.198	Isothiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.199	Isothiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.200	5-Methylisothiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
15 2.201	4-Methylisothiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.202	5-Methylisothiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.203	3-Methylisothiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.204	3-Methylisothiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.205	4-Methylisothiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
20 2.206	5-Methylthioisothiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.207	4-Methylthioisothiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.208	5-Methylthioisothiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.209	3-Methylthioisothiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
25 2.210	3-Methylthioisothiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.211	4-Methylthioisothiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.212	5-Methoxyisothiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.213	4-Methoxyisothiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
30 2.214	5-Methoxyisothiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.215	3-Methoxyisothiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.216	3-Methoxyisothiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.217	4-Methoxyisothiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
35 2.218	5-Trifluormethylisothiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.219	4-Trifluormethylisothiazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.220	5-Trifluormethylisothiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.221	3-Trifluormethylisothiazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
40 2.222	3-Trifluormethylisothiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.223	4-Trifluormethylisothiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.224	4-Chlorisothiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.225	4-Fluorisothiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
45 2.226	4-Fluor-3-methylisothiazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.227	1-Methylpyrrol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.228	1-Methylpyrrol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.229	1-Ethylpyrrol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.230	1-Ethylpyrrol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
50 2.231	1-Phenylpyrrol-2-yl	CH ₃	CH ₃	

Nr.	A	R ¹	R ²	Phys. Daten
2.232	1-Phenylpyrrol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.233	Pyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.234	Pyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.235	Pyrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.236	1-Methylpyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.237	1-Methylpyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.238	1-Methylpyrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.239	4-Methylpyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.240	5-Methylpyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.241	3-Methylpyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.242	5-Methylpyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.243	3-Methylpyrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.244	4-Methylpyrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.245	1,4-Dimethylpyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.246	1,5-Dimethylpyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.247	1,3-Dimethylpyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.248	1,5-Dimethylpyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.249	1,3-Dimethylpyrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.250	1,4-Dimethylpyrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.251	1-Phenylpyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.252	1-Phenylpyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.253	1-Phenylpyrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.254	4-Phenylpyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.255	5-Phenylpyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.256	3-Phenylpyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.257	5-Phenylpyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.258	3-Phenylpyrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.259	4-Phenylpyrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.260	1-Phenyl-4-methylpyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.261	1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.262	1-Phenyl-3-methylpyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.263	1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.264	1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.265	1-Phenyl-4-methylpyrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.266	1-Methoxy-pyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.267	1-Methoxy-pyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.268	1-Methoxy-pyrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.269	4-Fluorpyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.270	5-Fluorpyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.271	3-Fluorpyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.272	5-Fluorpyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	

Nr.	A	R ¹	R ²	Phys. Daten	
2.273	3-Fluorpyrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃		
2.274	4-Fluorpyrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃		
5	2.275	4-Fluor-1-methylpyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.276	5-Fluor-1-methylpyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃		
2.277	3-Fluor-1-methylpyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃		
2.278	5-Fluor-1-methylpyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃		
10	2.279	3-Fluor-1-methylpyrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.280	4-Fluor-1-methylpyrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃		
2.281	4-Trifluormethyl-1-methylpyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃		
2.282	5-Trifluormethyl-1-methylpyrazol-3-yl	CH ₃	CH ₃		
15	2.283	3-Trifluormethyl-1-methylpyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.284	5-Trifluormethyl-1-methylpyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃		
2.285	3-Trifluormethyl-1-methylpyrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃		
20	2.286	4-Trifluormethyl-1-methylpyrazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.287	Imidazol-2-yl	CH ₃	CH ₃		
2.288	Imidazol-4-yl	CH ₃	CH ₃		
25	2.289	1-Methylimidazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.290	1-Methylimidazol-4-yl	CH ₃	CH ₃		
2.291	1-Methylimidazol-5-yl	CH ₃	CH ₃		
2.292	4-Methylimidazol-2-yl	CH ₃	CH ₃		
30	2.293	2-Methylimidazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.294	5-Methylimidazol-4-yl	CH ₃	CH ₃		
2.295	4-Methylimidazol-5-yl	CH ₃	CH ₃		
2.296	1,4-Dimethylimidazol-2-yl	CH ₃	CH ₃		
35	2.297	1,5-Dimethylimidazol-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.298	1,2-Dimethylimidazol-4-yl	CH ₃	CH ₃		
2.299	1,5-Dimethylimidazol-4-yl	CH ₃	CH ₃		
2.300	1,2-Dimethylimidazol-5-yl	CH ₃	CH ₃		
40	2.301	1,4-Dimethylimidazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.302	1-Phenylimidazol-2-yl	CH ₃	CH ₃		
2.303	1-Phenylimidazol-4-yl	CH ₃	CH ₃		
2.304	1-Phenylimidazol-5-yl	CH ₃	CH ₃		
2.305	1,2,3-Triazol-4-yl	CH ₃	CH ₃		
45	2.306	1,2,4-Triazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.307	1-Methyl-1,2,3-triazol-4-yl	CH ₃	CH ₃		
2.308	1-Methyl-1,2,3-triazol-5-yl	CH ₃	CH ₃		
2.307	2-Methyl-1,2,3-triazol-4-yl	CH ₃	CH ₃		
50	2.308	2,4-Dimethyl-1,2,3-triazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	

55

Nr.	A	R ¹	R ²	Phys. Daten
2.309	1,4-Dimethyl-1,2,3-triazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.310	1,5-Dimethyl-1,2,3-triazol-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.311	1-Methyl-1,2,4-triazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.312	1-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.313	4-Methyl-1,2,4-triazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.314	1,3-Dimethyl-1,2,4-triazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.315	1,5-Dimethyl-1,2,4-triazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.316	3,4-Dimethyl-1,2,4-triazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.317	1-Trifluormethyl-1,2,4-triazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.318	1-Trifluormethyl-1,2,4-triazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.319	4-Trifluormethyl-1,2,4-triazol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.320	Tetrazol-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.321	2-Methylpyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.322	3-Methylpyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.323	2,3-Dimethylpyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.324	2,6-Dimethylpyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.325	2,5-Dimethylpyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.326	3,5-Dimethylpyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.327	2-Methoxypyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.328	3-Methoxypyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.329	2-Ethoxypyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.330	3-Ethoxypyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.331	2-Propoxypyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.332	3-Propoxypyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.333	2-Isopropoxypyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.334	3-Isopropoxypyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.335	2-(2,2,2-Trifluorethoxy)- pyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.336	3-(2,2,2-Trifluorethoxy)- pyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.337	2-Methylthiopyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.338	3-Methylthiopyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.339	2-Trifluormethylpyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.340	3-Trifluormethylpyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.341	2-Fluorpyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.342	3-Fluorpyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.343	1-Methyl-5-methylthio-1,2,4-tri- azol-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.344	2-Trifluormethoxypyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.345	3-Trifluormethoxypyridin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.346	2-(2,2,2-Trifluorethoxy)- pyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.347	2-Dimethylaminoxypyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	

Nr.	A	R ¹	R ²	Phys. Daten
	2-Cyclopentylloxyppyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
5	2-Methylpyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.350 4-Methylpyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.351 3-Methylpyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.352 2-Methylpyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
10	2.353 2,4-Dimethylpyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.354 2,6-Dimethylpyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.355 2,3-Dimethylpyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.356 2,4-Dimethylpyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
15	2.357 2-Methoxyppyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.358 4-Methoxyppyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.359 3-Methoxyppyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.360 2-Ethoxyppyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
20	2.361 4-Ethoxyppyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.362 3-Ethoxyppyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.363 2-Propoxyppyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.364 4-Propoxyppyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.365 3-Propoxyppyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
25	2.366 2-Propoxyppyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.367 2-Isopropoxyppyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.368 4-Isopropoxyppyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.369 3-Isopropoxyppyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
30	2.370 2-Methylthiopyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.371 4-Methylthiopyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.372 3-Methylthiopyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.373 2-(2,2,2-Trifluorethoxy)- pyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
35	2.374 4-(2,2,2-Trifluorethoxy)- pyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.375 3-(2,2,2-Trifluorethoxy)- pyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.376 2-(2,2,2-Trifluorethoxy)- pyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
40	2.377 2-Trifluormethylpyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.378 4-Trifluormethylpyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.379 3-Trifluormethylpyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.380 2-Trifluormethylpyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
45	2.381 2-Fluorpyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.382 4-Fluorpyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.383 3-Fluorpyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.384 2-Fluorpyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
50	2.385 2-Trifluormethoxyppyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.386 4-Trifluormethoxyppyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	

55

Nr.	A	R ¹	R ²	Phys. Daten	
	2.387	3-Trifluormethoxyppyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.388	2-Trifluormethoxyppyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
5	2.389	3-(2,2,2-Trifluorethoxy)- pyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.390	3-Dimethylaminoxypyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.391	2-(2,2,2-Trifluorethoxy)- pyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
10	2.392	2-Dimethylaminoxypyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.393	4-(2,2,2-Trifluorethoxy)- pyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.394	4-Dimethylaminoxypyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
15	2.395	3-(2,2,2-Trifluorethoxy)- pyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.396	4-(2,2,2-Trifluorethoxy)- pyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.397	5-(2,2,2-Trifluorethoxy)- pyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
20	2.398	6-(2,2,2-Trifluorethoxy)- pyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.399	6-Cyclopentylloxypyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.400	3-Methylpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
25	2.401	4-Methylpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.402	3,4-Dimethylpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.403	3,5-Dimethylpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.404	3,6-Dimethylpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
30	2.405	4,5-Dimethylpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.406	5,6-Dimethylpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.407	3-Methoxyppyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.408	4-Methoxyppyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
35	2.409	5-Methoxyppyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.410	3-Ethoxyppyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.411	4-Ethoxyppyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.412	5-Ethoxyppyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.413	3-Propoxyppyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
40	2.414	4-Propoxyppyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.415	5-Propoxyppyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.416	6-Propoxyppyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.417	3-Isopropoxyppyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
45	2.418	4-Isopropoxyppyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.419	5-Isopropoxyppyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.420	3-Methylthiopyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.421	4-Methylthiopyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
50	2.422	5-Methylthiopyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
	2.423	3-Ethylthiopyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	

55

Nr.	A	R ¹	R ²	Phys. Daten
2.424	4-Ethylthiopyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.425	5-Ethylthiopyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.426	6-Ethylthiopyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.427	3-Trifluormethylpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.428	4-Trifluormethylpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.429	5-Trifluormethylpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.430	6-Trifluormethylpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.431	3-Fluorpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.432	4-Fluorpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.433	5-Fluorpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.434	6-Fluorpyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.435	3-Trifluormethoxyppyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.436	4-Trifluormethoxyppyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.437	5-Trifluormethoxyppyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.438	6-Trifluormethoxyppyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.439	4-Dimethylaminoxypyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.440	3-Dimethylaminoxypyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.441	5-Dimethylaminoxypyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.442	6-Dimethylaminoxypyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.443	Pyrimidin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.444	Pyrimidin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.445	Pyrimidin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.446	4-Methoxypyrimidin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.447	5-Methoxypyrimidin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.448	4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.449	2-Methoxypyrimidin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.450	6-Methoxypyrimidin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.451	2,6-Dimethoxypyrimidin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.452	2-Methoxypyrimidin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.453	4-Methoxypyrimidin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.454	2,4-Dimethoxypyrimidin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.455	4-Methylthiopyrimidin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.456	2-(2,2,2-Trifluorethoxy)- pyrimidin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.457	2-(2-Dimethylaminoethoxy)- pyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.458	2-(2-Methoxyethoxy)-pyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.459	6-(2-Methoxyethyl)-pyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.460	2-(Methoxymethoxy)-pyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.461	6-(Methoxymethoxy)-pyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.462	2-(Methoxymethyl)-pyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.463	6-(Methoxymethyl)-pyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	

Nr.	A	R ¹	R ²	Phys. Daten
2.464	6-(Methylthiomethyl)-pyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.465	1-Naphthyl	CH ₃	CH ₃	
2.466	2-Naphthyl	CH ₃	CH ₃	
2.467	5-Benzotriazolyl	CH ₃	CH ₃	
2.468	2-Benzothiazolyl	CH ₃	CH ₃	
2.469	2-Benzoxazolyl	CH ₃	CH ₃	
2.470	Chinolin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.471	Chinolin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.472	Benzothien-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.473	2,3-Dihydrofuran-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.474	1-Cyclopentadienyl	CH ₃	CH ₃	
2.475	5-Cyclopentadienyl	CH ₃	CH ₃	
2.476	Vinyl	CH ₃	CH ₃	
2.477	1-Chlorvinyl	CH ₃	CH ₃	
2.478	2-Chlorvinyl	CH ₃	CH ₃	
2.479	2-Propenyl	CH ₃	CH ₃	
2.480	1-Propenyl	CH ₃	CH ₃	
2.481	2-Methylpropen-1-yl	CH ₃	CH ₃	
2.482	1-Propinyl	CH ₃	CH ₃	
2.483	Tetrahydropyran-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.484	Tetrahydropyran-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.485	Tetrahydrothiopyran-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.486	Tetrahydrothiopyran-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.487	N-Methylpiperidin-4-yl	CH ₃	CH ₃	
2.488	N-Methylpyrrolidin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.489	Tetrahydrofuran-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.490	Tetrahydrofuran-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.491	2-Allyloxy-pyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.492	6-Allyloxy-pyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.493	2-Methoxyphenyl	CH ₃	CH ₃	
2.494	3-Methoxyphenyl	CH ₃	CH ₃	
2.495	4-Methoxyphenyl	CH ₃	CH ₃	
2.496	2-Ethoxyphenyl	CH ₃	CH ₃	
2.497	3-Ethoxyphenyl	CH ₃	CH ₃	
2.498	4-Ethoxyphenyl	CH ₃	CH ₃	
2.499	2-Propoxyphenyl	CH ₃	CH ₃	
2.500	3-Propoxyphenyl	CH ₃	CH ₃	
2.501	4-Propoxyphenyl	CH ₃	CH ₃	
2.502	2-Isopropoxyphenyl	CH ₃	CH ₃	
2.503	3-Isopropoxyphenyl	CH ₃	CH ₃	
2.504	4-Isopropoxyphenyl	CH ₃	CH ₃	

Nr.	A	R ¹	R ²	Phys. Daten
2.505	4-(2,2,2-Trifluorethoxy)phenyl	CH ₃	CH ₃	
2.506	3-(2,2,2-Trifluorethoxy)phenyl	CH ₃	CH ₃	
2.507	2-(2,2,2-Trifluorethoxy)phenyl	CH ₃	CH ₃	
2.508	4-Cyclopropyloxyphenyl	CH ₃	CH ₃	
2.509	4-(Trifluormethoxy)phenyl	CH ₃	CH ₃	
2.510	4-(Difluormethoxy)phenyl	CH ₃	CH ₃	
2.511	4-(Difluorchlormethoxy)phenyl	CH ₃	CH ₃	
2.512	4-(Methoxymethoxy)phenyl	CH ₃	CH ₃	
2.513	4-(2-Methoxyethoxy)phenyl	CH ₃	CH ₃	
2.514	4-(Ethoxymethoxy)phenyl	CH ₃	CH ₃	
2.515	4-(Ethoxymethyl)phenyl	CH ₃	CH ₃	
2.516	4-(Methylthio)phenyl	CH ₃	CH ₃	
2.517	4-(Methylthiomethyl)phenyl	CH ₃	CH ₃	
2.518	4-(2-Dimethylaminoethoxy)phenyl	CH ₃	CH ₃	
2.519	4-(2-Propenyl)phenyl	CH ₃	CH ₃	
2.520	4-(Vinylloxy)phenyl	CH ₃	CH ₃	
2.521	4-(Allyloxy)phenyl	CH ₃	CH ₃	
2.522	4-Fluorphenyl	CH ₃	CH ₃	
2.523	Cyclopenten-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.524	Cyclopenten-1-yl	CH ₃	CH ₃	
2.525	Cyclohexen-1-yl	CH ₃	CH ₃	
2.526	Cyclohexen-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.527	Fluorsulfonyloxy	CH ₃	CH ₃	
2.528	Chlor	CH ₃	CH ₃	
2.529	Iod	CH ₃	CH ₃	
2.530	Fluor	CH ₃	CH ₃	
2.531	Cyano	CH ₃	CH ₃	
2.532	Nitro	CH ₃	CH ₃	
2.533	Formyl	CH ₃	CH ₃	
2.534	6-Dimethylaminopyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.535	2-Dimethylaminopyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.536	4-Dimethylaminophenyl	CH ₃	CH ₃	
2.537	2-Dimethylaminopyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.538	2-(2-Propaniminoxy)pyridin-5-yl	CH ₃	CH ₃	
2.539	6-(2-Propaniminoxy)pyridin-2-yl	CH ₃	CH ₃	
2.540	2-(2-Propaniminoxy)pyridin-3-yl	CH ₃	CH ₃	
2.541	Ethyl	CH ₃	CH ₃	
2.542	Propyl	CH ₃	CH ₃	
2.543	Methoxymethyl	CH ₃	CH ₃	
2.544	2-Methoxyethyl	CH ₃	CH ₃	
2.545	1-Chlorethyl	CH ₃	CH ₃	

Nr.	A	R ¹	R ²	Phys. Daten
2.546	2,2,2-Trifluorethyl	CH ₃	CH ₃	
2.547	Methylthiomethyl	CH ₃	CH ₃	
2.548	3-(2-Propaniminoxy)propenyl	CH ₃	CH ₃	
2.549	(2-Propaniminoxy)methyl	CH ₃	CH ₃	

10 δ (C): ¹H-NMR in CDCl₃, Angaben in [ppm]

δ (D): ¹H-NMR in [D₆]-Dimethylsulfoxid, Angaben in [ppm]

15 Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel sowie deren umweltverträgliche Salze von beispielsweise Alkalimetallen, Erdalkalimetallen oder Ammoniak und Aminen bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel können in Kulturen wie Weizen, Reis, Mais, Soja und Baumwolle Unkräuter und Schädgräser sehr gut bekämpfen, ohne die Kulturpflanzen nennenswert zu schädigen. Dieser Effekt tritt vor allem bei niedrigen Aufwandmengen auf.

20 Unter Berücksichtigung der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden können die Verbindungen I bzw. sie enthaltende Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

25 Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spp. altissima, Beta vulgaris spp. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herba-
30 ceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spp., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spp., Nicotiana tabacum (N.rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spp., Pisum sativum, Prunus avium,
35 Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera, Zea mays.

35 Darüber hinaus lassen sich die Verbindungen I auch in Kulturen, die durch Züchtung und/oder mittels gentechnischer Methoden gegen die Wirkung von I oder anderen Herbiziden weitgehend resistent gemacht wurden, einsetzen.

40 Die Applikation der herbiziden Mittel bzw. der Wirkstoffe kann im Vorauf- oder im Nachaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

45 Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren wäßrigen Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

50 Als inerte Hilfsstoffe für die Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen im wesentlichen in Betracht: Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Paraffine, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, alkylierte Benzole und deren Derivate, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und Cyclohexanol, Ketone wie Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel, z.B. Amine wie N-Methylpyrrolidon, oder Wasser.

55 Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Suspensionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitete werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder

Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

5 Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniums Salze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen sowie von Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fet-
10 talkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

15 Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie
20 Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR-Spektrum) eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen I
25 können beispielsweise wie folgt formuliert werden:

I. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. I werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Ge-
30 wichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew. % des Wirkstoffs enthält.

II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. I werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol
35 Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

III. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. I werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280 °C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch
40 Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

IV. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. I werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-
45 Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser enthält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

V. 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. I werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

VI. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. I werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkohol-polyglykoether, 2 Gewichtsteilen Natrium Salz eines Phenol-Harn-
50 stoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die cyclischen Acetale I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoff-
55 gruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiocarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionderivate, die in 2-Stellung z.B. eine Carboxy- oder Carbimino-Gruppe tragen,

Chinolincarbonsäurederivate, Imidazolinone, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Aryloxy-, Heteroaryloxyphenoxypropionsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide und andere in Betracht.

Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt, gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 3,0 kg/ha aktive Substanz (a.S.)

Anwendungsbeispiele

Die herbizide Wirkung der cyclischen Acetale der Formel I ließ sich durch Gewächshausversuche zeigen:

Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

Bei Vorauflaufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteilter Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

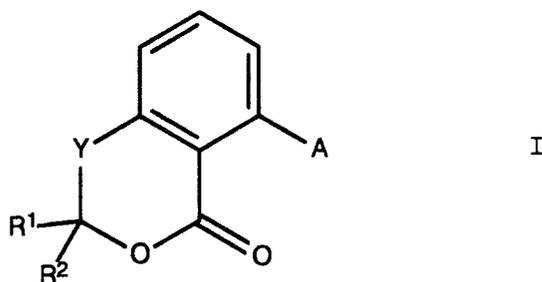
Zum Zweck der Nachauflaufbehandlung wurden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm angezogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen wurden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie werden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Die Aufwandmenge für die Nachauflaufbehandlung betrug 3,0 kg/ha a.S.

Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 - 25 °C bzw. 20 - 35 °C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet.

Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf.

Patentansprüche

1. Cyclische Acetale der Formel I



wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹, R²

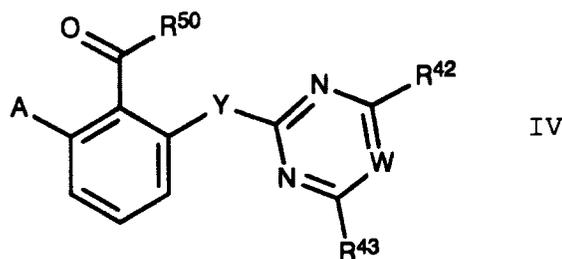
Wasserstoff;

C₁-C₄-Alkyl, wobei dieser Rest jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei C₁-C₄-Alkoxy-Gruppen tragen kann;

Phenyl, wobei dieser Rest jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen kann: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl oder Nitro;

ferner können die beiden Reste gemeinsam eine C₂-C₆-Alkylkette sein, die durch ein bis fünf

- Halogenatome und/oder C₁-C₄-Alkylreste substituiert sein kann;
 Y
 Sauerstoff oder Schwefel;
 A
 5 ein Rest A¹ bis A⁶;
 A¹
 Hydroxy;
 A²
 10 ein Halogenatom, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyloxy, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy oder Fluorsulfonyloxy;
 A³
 Cyano, Nitro, Formyl;
 A⁴
 15 ein Phenylring oder ein 5- oder 6-gliedriger gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus mit bis zu vier Heteroatomen aus der Gruppe: Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff im Ring, die jeweils durch bis zu fünf Reste R³¹ bis R³⁵ substituiert sein können;
 Naphthyl oder ein benzokondensierter 5- oder 6-gliedriger Heteroaromat mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe: Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff im Ring, der durch bis zu fünf Reste R³¹ bis R³⁵ substituiert sein kann;
 A⁵
 20 eine C₂-C₆-Alkenyl-, C₃-C₈-Cycloalkenyl-, C₅-C₈-Cycloalkadienyl- oder C₂-C₆-Alkynyl-Gruppe, die jeweils bis zu sieben Substituenten R³¹ bis R³⁷ tragen können;
 A⁶
 eine C₁-C₈-Alkyl- oder C₃-C₈-Cycloalkyl-Gruppe, die jeweils bis zu sieben Substituenten R³¹ bis R³⁷ tragen können;
 25 R³¹, R³², R³³, R³⁴, R³⁵, R³⁶, R³⁷
 a) eine C₃-C₈-Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei C₁-C₄-Alkylreste tragen kann;
 b) eine C₁-C₈-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Cyano, C₃-C₈-Cycloalkyl oder Di-C₁-C₄-Alkylamino;
 30 c) eine C₁-C₈-Alkoxygruppe oder eine C₃-C₅-Cycloalkoxygruppe, welche jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen können:
 C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₈-Cycloalkyl oder Di-C₁-C₄-Alkylamino;
 d) eine C₁-C₄-Alkylthiogruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:
 35 C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₈-Cycloalkyl oder Di-C₁-C₄-Alkylamino;
 e) eine Di-C₁-C₄-Alkylamino-, eine Di-C₁-C₄-Alkylaminoxigruppe, eine C₅-C₈-Cycloalkaniminoxigruppe oder eine C₁-C₁₀-Alkaniminoxigruppe;
 f) eine C₂-C₆-Alkenyl- oder eine C₂-C₆-Alkynylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:
 40 C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio;
 g) Wasserstoff;
 h) Nitro, Halogen, Cyano, Tri-C₁-C₄-alkylsilyl;
 mit der Maßgabe, daß A nicht für eine Hydroxy-Gruppe steht, wenn R¹ und R² beide Wasserstoff bedeuten oder wenn R¹ Wasserstoff und R² Phenyl bedeutet.
 45
2. Verfahren zur Herstellung der cyclischen Acetale gemäß Anspruch 1 mit A=A⁴ oder A⁵, dadurch gekennzeichnet, daß man Acetale I mit A=A² mit Verbindungen der Formel X-A⁴ oder X-A⁵, wobei R¹, R², Y, A², A⁴ und A⁵ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, und X Wasserstoff, Trialkylstannyl, Dihydroxyboranyl, Dialkoxyboranyl oder Alkylendioxyboranyl bedeutet, in Gegenwart einer katalytisch wirksamen Palladiumverbindung umsetzt.
 50
 3. Verfahren zur Herstellung der cyclischen Acetale gemäß Anspruch 1 mit A=A⁴, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Cycloaddition zwischen den Acetalen I mit A=A⁵ und einem entsprechenden Dien, Heterodien oder 1,3-Dipol vornimmt.
 55
 4. Verfahren zur Herstellung von Pflanzenschutzwirkstoffen der Formel IV



IV

wobei Y und A die unter Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und die übrigen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

R^{50}

a) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend zwei bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy und/oder C_1 - C_4 -Alkylthio;

b) ein Rest $-(O)_m-NR^6R^7$,

in dem m für 0 oder 1 steht und R^6 und R^7 , die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

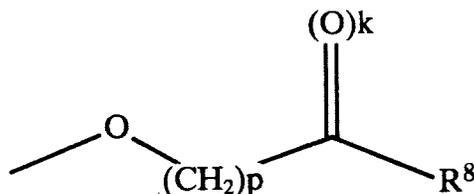
Wasserstoff;

C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkynyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können: C_1 - C_4 Alkoxy, C_3 - C_6 Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Alkinyloxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_3 - C_6 -Alkenylthio, C_3 - C_6 -Alkynylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl, C_3 - C_6 -Alkenylcarbonyl, C_3 - C_6 -Alkynylcarbonyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, C_3 - C_6 -Alkenyloxycarbonyl, C_3 - C_6 -Alkinyloxycarbonyl, Di- C_1 - C_4 -alkylamino, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, ein oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy oder C_1 - C_4 -Alkylthio substituiertes Phenyl;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy oder C_1 - C_4 -Alkylthio;

R^6 und R^7 gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C_4 - C_7 -Alkylkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C_3 - C_6 -Alkylkette mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;

c) R^{50} ferner eine Gruppe



in der R^8 für C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy oder C_1 - C_4 -Alkylthio substituiertes Phenyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl oder C_3 - C_6 -Alkynyl steht, p die Werte 1, 2, 3 oder 4 und k die Werte 0, 1 oder 2 annehmen;

d) einen Rest OR^9 , worin R^9 bedeutet:

I) eine C_3 - C_8 -Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei C_1 - C_4 -Alkylreste tragen kann;

II) eine C_1 - C_8 -Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Cyano, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Phenyl, ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy und/oder C_1 - C_4 -Alkylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy;

III) eine C_1 - C_8 -Alkylgruppe welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5-gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welche ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen

können: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

IV) eine C₂-C₆-Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C₁-C₄-Alkoxyimino, C₃-C₆-Alkenyloxyimino, C₃-C₆-Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

5 V) eine C₃-C₆-Alkenyl- oder eine C₃-C₆-Alkylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

VI) ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

10 VII) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

VIII) R⁹ ferner eine Gruppe -N=CR¹⁰R¹¹, worin R¹⁰ und R¹¹, die gleich oder verschieden sind, bedeuten:

C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann:

20 Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio;

oder R¹⁰ und R¹¹ bilden gemeinsam eine C₃-C₁₂-Alkylkette, welche ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen kann;

e) oder R⁵⁰ bildet einen Rest -NH-SO₂-R¹², in dem R¹² bedeutet:

25 C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

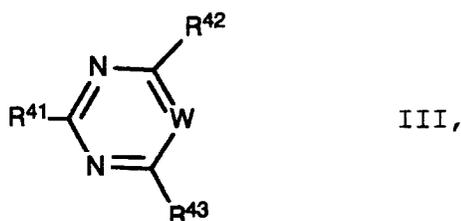
Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio;

dadurch gekennzeichnet, daß man die cyclischen Acetale I gemäß Anspruch 1 mit einem Salz der Formel II

30 R⁵⁰-M II,

in der R⁵⁰ die obengenannte Bedeutung hat und M für ein Alkalimetallkation oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetallkations steht, und dann mit einer Pyrimidinverbindung der Formel III

35



45 in der die Reste folgende Bedeutung haben:

R⁴¹ Halogen, Alkylsulfonyl oder Halogenalkylsulfonyl;

R⁴² Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio;

50 W Stickstoff oder CR¹³, wobei R¹³ Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R⁴³ eine 3- bis 4-gliedrige Alkyl- oder Alkenylkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist;

R⁴³ Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder R⁴³ ist mit R¹³ wie oben angegeben zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft;

in einem inerten Lösungsmittel umsetzt.

55

5. Herbizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem cyclischen Acetal der Formel I gemäß Anspruch 1 und üblichen inerten Trägerstoffen.

6. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses , dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge eines cyclischen Acetals der Formel I gemäß Anspruch 1 einschließlich von Verbindungen mit A = Hydroxy, wenn R¹ und R² beide Wasserstoff bedeuten oder wenn R¹ Wasserstoff und R² Phenyl bedeutet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55